ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 MAI 1902.

PRÉSIDENCE DE M. BOUQUET DE LA GRYE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. *L. Fuchs*, Correspondant pour la Section de Géométrie, décédé à Berlin le 26 avril 1902.

PHYSICO-CHIMIE. — *Études sur les piles fondées sur le concours d'une réaction saline avec l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs.* — Conclusions; par M. **Berthelot**.

« Nous allons examiner maintenant les piles fondées sur le concours d'une réaction saline, — autre que la combinaison d'un acide et d'une base, — avec l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. Ces piles complexes offrent un intérêt particulier, en raison de leur aptitude à développer non seulement des forces électromotrices notables, mais aussi des électrolyses extérieures, résultant d'un débit continu et efficace; ce que ne font pas les piles simples, fondées uniquement sur les réactions salines. Cette efficacité est d'autant plus remarquable que la résistance intérieure des piles simples semble devoir être augmentée par l'addition des liquides moins conducteurs que les dissolutions des acides, des bases et des sels; je veux parler des dissolutions d'eau oxygénée et de pyrogallol, ou de formol (¹). Cependant, cette addition, loin de nuire aux électrolyses extérieures, les rend au contraire plus efficaces, et elle rapproche ainsi les effets des piles actuelles de ceux des piles ordinaires, où l'action d'un corps oxy-

---

(¹) Voir plus loin, aux Conclusions.

dable, tel qu'un métal, concourt avec l'union d'un acide et de l'oxyde métallique, formé en vertu d'une oxydation simultanée.

I. — Acide libre opposé a son sel de sodium [1].

» 1. *Sulfate.* — SO^4Na^2 intérieur et SO^4H^2 extérieur : 0volt,24.

$C^6H^6O^3$ intérieur d'abord . .	0volt,29;	puis H^2O^2 extérieur	0volt,36
H^2O^2 extérieur d'abord	0volt,19;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur . . .	0volt,32

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur . . .	0volt,15;	puis H^2O^2 intérieur	0volt,06	Pôle acide négatif dans l'état final.
H^2O^2 intérieur	0volt,06;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur . .	0volt,11	

» Les composés étant chacun à son pôle normal, on voit que le voltage va croissant par les additions successives d'eau oxygénée et de pyrogallol.

» En sens contrarié, il y a inversion de pôles et voltage réduit par la polarisation. Voici d'autres essais :

$C^6H^6O^3$ aux deux pôles	0volt,23
H^2O^2 aux deux pôles	0volt,11

» Essais électrolytiques : *Pyrogallol* intérieur seul : 12 éléments (3volts,4); pas d'électrolyse extérieure visible.

» Pyrogallol intérieur + H^2O^2 extérieur : 12 éléments (4volts,3). Électrolyse (dans le voltamètre) de l'acide sulfurique étendu; rendue plus rapide par l'addition de pyrogallol dans le voltamètre.

» SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

» 6 éléments (2volts,1) : l'acide sulfurique étendu seul ne donne pas de signe d'électrolyse. Mais il fournit H, par addition de pyrogallol dans le voltamètre. — Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

» Ici l'électrolyse est activée par le concours des deux agents.

» On remarquera que le voltage résultant de l'action de l'acide sur le sel (0volt,24) n'est accru que de moitié (0volt,36), par l'intervention des agents oxydants et réducteurs; il demeure bien plus faible que celui qui résulterait de la seule action de l'acide sur la base.

---

[1] Rappelons, pour éviter toute confusion, que l'hydrogène, la base, le sel (opposé à son acide), le pyrogallol jouent le rôle électropositif; tandis que l'oxygène, l'acide, le sel (opposé à son alcali), l'eau oxygénée jouent le rôle électronégatif.

» 2. *Oxalate.* — $C^2Na^2O^4$ (vase intérieur, sel) + $C^2H^2O^2$ (vase extérieur, acide). 1 élément : $0^{\text{volt}},30$.

$C^6H^6O^3$ intérieur d'abord ..	$0^{\text{volt}},46$;	puis H^2O^2 extérieur.....	$0^{\text{volt}},45$
H^2O^2 extérieur	$0^{\text{volt}},36$;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur...	$0^{\text{volt}},46$

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur d'abord..	$0^{\text{volt}},27$;	puis H^2O^2 intérieur	$0^{\text{volt}},12$
H^2O^2 intérieur	$0^{\text{volt}},23$;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur...	$0^{\text{volt}},06$

» Polarisation irrégulière. Mêmes remarques que pour l'acide sulfurique opposé à son sel de soude.

$C^6H^6O^3$ aux deux pôles..............	$0^{\text{volt}},38$
H^2O^2 aux deux pôles................	$0^{\text{volt}},24$

» Essais électrolytiques : H^2O^2 seul extérieur, 12 éléments ($4^{\text{volts}},3$) : rien.

» $C^6H^6O^3$ seul intérieur, 12 éléments ($5^{\text{volts}},5$). Décomposition immédiate de l'eau acidulée dans le voltamètre.

» 6 éléments ($2^{\text{volts}},7$). Décomposition plus lente de l'eau acidulée. Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base. 4 élém. ($1^{\text{volt}},8$). Rien de visible.

» 3. *Lactate.* — $C^3H^5NaO^3$ (vase intérieur, sel) + $C^3H^6O^3$ (vase extérieur, acide). 1 élément : $0^{\text{volt}},13$.

» 12 éléments ($1^{\text{volt}},6$). Électrolyse nulle.

$C^6H^6O^3$ intérieur.....	$0^{\text{volt}},46$;	puis H^2O^2 extérieur	$0^{\text{volt}},45$
H^2O^2 extérieur.......	$0^{\text{volt}},22$;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur ...	$0^{\text{volt}},42$

» Après une heure et demie (circuit ouvert) le voltage de l'élément a baissé de 0,45 à 0,35.

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ ext. :	$0^{\text{volt}},07$;	puis H^2O^2 int......	$0^{\text{volt}},02$ polarisation, inversion;
H^2O^2 int. :	0,14;	puis $C^6H^6O^3$ ext....	0,01 inversion;
H^2O^2	aux deux pôles..................		0,20
$C^6H^6O^3$	d°		0,29

» Électrolyse : Pyrogallol intérieur seul. 12 éléments ($5^{\text{volts}},4$). Rien.

» Pyrogallol intérieur + H^2O^2 extérieur. 12 éléments ($5^{\text{volts}},4$).

» Eau acidulée, pression $0^{\text{m}},76$: rien ; mais avec une pression de $0^{\text{m}},02$, gaz visibles. SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

» Formol + H^2O^2. 12 éléments : rien.

» 4. *Acétate.*

$C^2H^3NaO^2$ (vase intérieur, sel) $C^2H^4O^2$ (vase extérieur, acide) : $0^{volt},12$
$C^6H^6O^3$ intérieur et H^2O^2 extérieur..... $0^{volt},44$
$C^6H^6O^3$ ext. : $0^{volt},06$; puis H^2O^2 int........... $0^{volt},01$ (polarisation)

» 5. *Chlorure.*

NaCl (vase intérieur, sel) HCl (vase extérieur, acide) : $0^{volt},13$

{ $C^6H^6O^3$ int. : 0,34 volt;	puis H^2O^2 ext., 1 élém...	0,42 volt
{ H^2O^2 ext. : 0,30;	puis $C^6H^6O^3$ int.......	0,43
{ $C^6H^6O^3$ ext. : 0,03;	puis H^2O^2 int.........	0,11 (polarisation)
{ H^2O^2 int. : 0,07;	puis $C^6H^6O^3$ ext.......	0,14
{ $C^6H^6O^3$ aux deux pôles	....	0,235
{ H^2O^2 d°	....	0,11

» 6. *Azotate.*

$AzO^3Na + AzO^3H$ .... $0^{volt},16$

{ $C^6H^6O^3$ intérieur : 0,32 volt;	puis H^2O^2 extérieur......	0,38 volt
{ H^2O^2 extérieur : 0,14;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur....	0,37
{ $C^6H^6O^3$ extérieur : 0,02;	puis H^2O^2 intérieur......	0,20
{ H^2O^2 intérieur : 0,07;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur....	0,22

» 7. *Formiate.*

$CHNaO^2$ (vase intérieur, sel) + CH^2O^2 (vase extérieur, acide), polarisation

{ $C^6H^6O^3$ intérieur, polarisation (l'acide au pôle —), 1 élément	0,06 volt
{ on ajoute H^2O^2 extérieur (l'acide redevient pôle +), »	0,26
{ H^2O^2 extérieur : $0^{volt},35$; on ajoute $C^6H^6O^3$ intérieur	0,26

» En sens contrarié :

{ $C^6H^6O^3$ extérieur : $0^{volt},13$; puis H^2O^2 intérieur : $0^{volt},20$ (inversion);
{ H^2O^2 intérieur : $0^{volt},22$; puis $C^6H^6O^3$ extérieur : $0^{volt},20$;

{ $C^6H^6O^3$ aux deux pôles .... $0^{volt},02$
{ H^2O^2 aux deux pôles.................................... $0^{volt},29$

» Essais électrolytiques :

» H^2O^2 extérieur seul. 12 éléments ($3^{volts},4$). Pas d'électrolyse visible, même dans le vide, $0^m,02$; ni avec pyrogallol dans le voltamètre.

» *Pyrogallol :* H^2O^2 extérieur + $C^6H^6O^3$ intérieur. 12 éléments(3^{volts}, 7).

» L'eau acidulée ne fournit pas de gaz sous la pression 0^m,760; mais il s'en dégage aux deux électrodes du voltamètre sous la pression 0^m,05.

» 8 éléments. De même, péniblement. En outre, SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

» *Glucose* intérieur + H^2O^2 extérieur (0^{volt},23). 12 éléments (2^{volts},8). Rien.

» *Formol* intérieur + H^2O^2 extérieur (0^{volt},20). 12 éléments. Rien.

» 8. *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

AzH^4Cl (vase intérieur, sel) + HCl (vase extérieur, acide)

$C^6H^6O^3$ intérieur :	0^{volt},19;	puis H^2O^2 extérieur..........	0^{volt},37
H^2O^2 extérieur :	0^{volt},32;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur........	0^{volt},38

» En sens inverse :

$C^6H^6O^3$ extérieur ou H^2O^2 intérieur

développent des effets de polarisation.

II. — Soude libre opposée au sel de soude.

» 1. *Chlorure.*

$NaOH$ (intérieur, alcali) + $NaCl$ (extérieur, sel) 0^{volt},35

	volt		volt
$C^6H^6O^3$ intérieur :	0,65;	puis H^2O^2 extérieur...............	0,84
H^2O^2 extérieur :	0,43;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur.............	0,85

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur :	0,14;	puis H^2O^2 intérieur...............	0,24
H^2O^2 intérieur :	0,41;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur............	0,25

» 2. *Sulfate.*

$NaOH$ (intérieur, alcali) + SO^4Na^2 (extérieur, sel)

	volt		volt
$C^6H^6O^3$ intérieur :	0,44;	puis H^2O^2 extérieur...............	0,78
H^2O^2 extérieur :	0,39;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur.............	0,76

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur :	0,005;	puis H^2O^2 intérieur...............	0,10
H^2O^2 intérieur :	0,20;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur............	0,08

» Électrolyse : Pyrogallol intérieur seul.

» 6 éléments ($2^{volts},6$). Sous la pression $0^m,76$, avec l'acide étendu, dégagement gazeux faible. Dans le vide, gaz nets.

» 4, 3, 2 éléments : rien. On ajoute du pyrogallol dans le voltamètre. Sous la pression $0^m,76$, rien. Dans le vide, avec 2 éléments ($0^{volt},9$), H net.

» 1 élément : rien.

» Pyrogallol intérieur et H^2O^2 extérieur.

» 4 éléments ($3^{volts},1$) avec l'acide étendu dans le voltamètre, pression $0^m,76$, gaz faibles; dans le vide, nets.

» 3 éléments ($2^{volts},4$) avec l'acide étendu, pression $0^m,76$, rien; dans le vide, dégagement gazeux lent.

» 2 éléments, rien. Mais en ajoutant du pyrogallol dans le voltamètre (pression $0^m,76$), H se dégage. Dans le vide, gaz H plus activement.

» 1 élément ($0^{volt},8$). L'hydrogène apparaît encore dans le vide, lorsque le pyrogallol est ajouté à l'eau acidulée du voltamètre.

» 3. *Azotate.*

NaOH + AzO^3Na .... $0^{volt},38$

$C^6H^6O^3$ intérieur :	$0^{volt},76$;	puis H^2O^2 extérieur	$0^{volt},85$
H^2O^2 extérieur :	0,44;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur	0,86

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur :	0,13;	puis H^2O^2 intérieur................	0,24
H^2O^2 intérieur :	0,47;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur.............	0,25

» 4. *Acétate.*

NaOH + $C^2H^3NaO^2$.......................... $0^{volt},22$

$C^6H^6O^3$ intérieur :	$0^{volt},60$;	puis H^2O^2 extérieur	$0^{volt},59$
H^2O^2 extérieur :	0,024;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur...	0,59

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur :	0,03 (sel —);	puis H^2O^2 intérieur.....	0,07 (sel +)
H^2O^2 intérieur :	0,02 (sel —);	puis $C^6H^6O^3$ extérieur...	0,08

» 5. *Oxalate.*

NaOH + $C^2Na^2O^4$.......................... $0^{volt},12$

$C^6H^6O^3$ intérieur :	$0^{volt},48$;	puis H^2O^2 extérieur	$0^{volt},54$
H^2O^2 extérieur :	0,20;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur ..	0,55

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ intérieur : 0,07 (sel —);	puis H^2O^2 intérieur..... 0,05 (sel +)
H^2O^2 intérieur : 0,18;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur.. 0,07

» 6. *Lactate.*

$NaOH + C^3H^5NaO^3$ .... $0^{volt},21$

$C^6H^6O^3$ intérieur : $0^{volt},51$;	puis H^2O^2 extérieur .... $0^{volt},67$
H^2O^2 extérieur : 0,31;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur 0,67

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur : 0,05;	puis H^2O^2 intérieur................. 0,14
H^2O^2 intérieur : 0,33;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur 0,14

» Électrolyse : Pyrogallol intérieur seul.

» 6 éléments (3^{volts}), même dans le vide, rien avec l'eau acidulée. Mais pyrogallol ajouté dans le voltamètre, gaz dégagés : indice de cette réaction sous la pression $0^m,76$. Dans le vide, elle est nette.

» Pyrogallol intérieur + H^2O^2 extérieur.

» 6 éléments (4^{volts}). Pression $0^m,76$. Avec l'eau acidulée, gaz nets.

» 4 éléments ($2^{volts},7$) dans le vide, gaz.

» 3 éléments (2^{volts}) dans le vide, gaz faibles. Mais en ajoutant pyrogallol dans le voltamètre ($0^m,76$), gaz H net.

» 7. *Formiate.*

$NaOH + CHNaO^2$ .... $0^{volt},17$

$C^6H^6O^3$ intérieur : $0^{volt},34$;	puis H^2O^2 extérieur..... $0^{volt},66$
H^2O^2 extérieur : 0,21 (sel —);	puis $C^6H^6O^3$ intérieur... 0,61

» En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ extérieur : 0,34;	puis H^2O^2 intérieur 0,08
H^2O^2 intérieur : 0,02;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur.... 0,08

» 8. *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

AzH^3 (intérieur, alcali) + AzH^4Cl (extérieur, sel) $0^{volt},24$

$C^6H^6O^3$ intérieur : $0^{volt},51$;	puis H^2O^2 extérieur .... $0^{volt},65$
H^2O^2 extérieur : 0,32;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur 0,62
$C^6H^6O^3$ extérieur : 0,06;	puis H^2O^2 intérieur................ 0,17
H^2O^2 intérieur : 0,26;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur............. 0,15

» Électrolyse : Pyrogallol intérieur seul.

» 12 éléments ($6^{volts},1$) avec l'acide étendu ($0^m,76$), trace de gaz; dans le vide, faible dégagement.

» 6 éléments (3^{volts}); dans le vide avec l'acide étendu seul, rien. Mais avec pyrogallol ajouté dans le voltamètre sous la pression $0^m,76$, gaz H faible; dans le vide, dégagement net.

» Pyrogallol + H^2O^2.

» 12 éléments ($7^{volts},8$). Eau acidulée du voltamètre ($0^m,76$), gaz nets.

» Pyrogallol dans le voltamètre, dégagement de H activé.

» Ainsi, dans le sens normal, les forces électromotrices croissent par les additions successives d'eau oxygénée et de pyrogallol; un peu moins vite en ajoutant le pyrogallol d'abord.

» Les chiffres maximums ne diffèrent pas beaucoup pour les différents sels.

» En sens contrarié, il y a polarisation et souvent inversion des pôles.

» Les essais électrolytiques pour cette série montrent que le débit est singulièrement activé par la présence de l'alcali, soude ou ammoniaque, et par sa réaction sur le pyrogallol.

III. — Acide ordinaire et sel d'acide faible.

» 1. J'ai étudié surtout la réaction de l'acide *lactique* sur le *bicarbonate de soude*.

CO^3NaH (vase extérieur, sel) + $C^3H^6O^3$ (vase extérieur, acide) } 1 élément : $0^{volt},20$

H^2O^2 extérieur seul.......	les effets sont peu modifiés;
H^2O^2 intérieur seul.......	$0^{volt},07$; polarisation;
$C^6H^6O^3$ intérieur seul.....	$0^{volt},42$;
$C^6H^6O^3$ extérieur seul.....	$0^{volt},07$; polarisation;

$C^6H^6O^3$ intérieur et intérieur, à la fois, ou successivement : $0^{volt},36$.

$C^6H^6O^3$ intérieur + H^2O^2 extérieur : $0^{volt},58$.

» En sens contrarié :

H^2O^2 intérieur + $C^6H^6O^3$ extérieur : $0^{volt},01$; polarisation.

» Essais d'électrolyse :

» H^2O^2 extérieur seul :

» 42 éléments n'ont pas fourni d'électrolyse visible dans le voltamètre avec l'eau acidulée.

» Au contraire, *pyrogallol* intérieur seul dans la pile :

» 6 éléments ($2^{volts},5$). Décomposition lente de l'eau acidulée et de SO^4Na^2 en acide et base.

» 4 éléments ($1^{volt},7$) décomposant l'eau acidulée additionnée de pyrogallol, en dégageant H. SO^4Na^2 en acide et base.

» $C^6H^6O^3$ dans les deux vases.

» 12 éléments : pas d'électrolyse visible de l'eau acidulée.

» 6 éléments : eau acidulée additionnée de pyrogallol, trace de gaz.

» $C^6H^6O^3$ intérieur + H^2O^2 extérieur :

» 4 éléments ($2^{volts},3$) décomposent rapidement l'eau acidulée. Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

» 3 éléments : peu de gaz visible dans le voltamètre; mais décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

» 2 éléments ($1^{volt},1$) : avec l'eau acidulée additionnée de pyrogallol, fournissent du gaz hydrogène. Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

» 1 élément : rien.

» Avec 6 éléments, il se produit de l'oxygène libre; en même temps que de la matière noire autour de l'électrode positive.

» Ce groupe d'expériences est intéressant à différents points de vue. En premier lieu, il montre que le pyrogallol, c'est-à-dire le corps réducteur, ajouté dans l'intérieur d'une pile formée d'acide lactique et de bicarbonate de soude, suffit sans eau oxygénée pour réaliser l'électrolyse de l'eau, ainsi que la séparation du sulfate de soude en acide et base. Mais le voltage ainsi obtenu ($0^{volt},42$) est inférieur à celui que l'on réalise en ajoutant en même temps de l'eau oxygénée à l'autre pôle ($0^{volt},58$). Aussi l'électrolyse est-elle plus difficile.

» Le voltage est moindre encore et l'électrolyse moins assurée, lorsque le pyrogallol, c'est-à-dire le corps réducteur, existe à la fois dans les deux liqueurs, en même proportion relative; ce qui arrive évidemment en raison de l'effet polarisant exercé sur le pôle positif. En effet, l'électrolyse n'est plus réalisable si le pyrogallol est ajouté au pôle négatif seul, le voltage devenant presque nul.

» Ces conditions diverses méritent d'autant plus l'attention qu'elles sont susceptibles d'être réalisées, lorsque certains liquides de l'économie

viennent à être mis en rapport les uns avec les autres, par l'intermédiaire de membranes et autres agents dialyseurs.

» Mettons en œuvre, avec une pile formée d'acide lactique et de bicarbonate de soude, d'autres composés oxydables.

» *Formol* intérieur seul : $0^{volt},31$.

» Électrolyse : 12 éléments ($3^{volts},7$). Eau acidulée seule dans le voltamètre, rien de visible; mais en ajoutant du pyrogallol, il se produit des bulles d'hydrogène, rares d'ailleurs.

» Le sulfate de soude est décomposé en acide et base.

» Formol intérieur + H^2O^2 extérieur : $0^{volt},43$.

» Électrolyse : 12 éléments. Eau acidulée ($0^m,76$) : rien. Mais sous une pression réduite à $0^m,06$, dégagement des gaz net.

» *Glucose* aux deux pôles : 12 éléments, pas d'électrolyse. On voit que ce corps agit avec moins d'énergie que le pyrogallol ou le formol. Mais il devient efficace avec le concours d'un oxydant.

» Glucose intérieur + H^2O^2 extérieur, vers 20° : $0^{volt},31$.

» Réaction électrolytique, plus difficile d'ailleurs que les précédentes.

» En effet, 24 éléments en série ($3^{volts},7 \times 2$) ne donnent rien de visible avec SO^4H^2 dilué et des électrodes à la Wollaston, sous la pression ordinaire. Mais en opérant l'électrolyse extérieure sous une pression réduite à $0^m,06$, il se dégage immédiatement — c'est-à-dire dès le début du remplissage des vases de la pile comme plus tard — des gaz aux deux électrodes : l'hydrogène en bulles plus fines et plus nombreuses, l'oxygène en bulles plus grosses et plus rares. Cela, tant avec les 24 éléments disposés en une seule série qu'avec deux séries de 12 éléments chacune, groupés en quantité : le dégagement gazeux est plus marqué dans le second cas. On arrête le courant, on fait disparaître les bulles par l'agitation, puis on renverse les pôles : le dégagement des gaz reparaît aussitôt, avec des caractères inverses aux électrodes. De même, on observe la décomposition du sulfate de soude et du chlorure de sodium en acide et base libres.

» Dans cette expérience, au bout de 2 heures, le circuit ayant été fermé (en plusieurs fois) pendant 45 minutes en tout, le voltage d'un élément avait baissé seulement de $0^{volt},31$ à $0^{volt},29$.

» Le titre acide de la liqueur renfermant l'acide lactique n'avait pas varié sensiblement; il répondait, à la fin comme au début, à 44 divisions d'une solution alcaline. Quant au titre de l'eau oxygénée du même vase, son titre en oxygène (dosé par le permanganate) a baissé seulement de 111 divisions à 110.

» On voit que la consommation chimique intérieure d'une pile de ce genre, aussi bien que son débit extérieur, sont excessivement faibles. Mais ce sont là précisément des caractères de la formation des acides dans l'économie animale. Celle de l'acide chlorhydrique dans l'estomac ne s'élèverait guère, d'après certaines évaluations, que vers $0^{g},10$ en 24 heures; et celle des acides de l'urine, qui est bien plus abondante, ne surpasse pas quelques grammes.

» Or, de telles formations — accomplies au sein d'un organe, et rapportées à la masse totale du sang qui traverse cet organe, par le fait de la circulation en 24 heures, — ne modifieraient pas d'une façon appréciable la composition du sang; s'il n'existait pas d'ailleurs d'autres causes d'altération, apportées par l'ensemble des réactions chimiques accomplies dans l'économie tout entière.

» 2. *Acide oxalique et bicarbonate de soude :*

CO^3NaH (vase intérieur, sel); + $C^2H^2O^4$ (vase extérieur, acide);

Formol intérieur .... $0^{volt},27$

» Essais d'électrolyse :

» 6 éléments ($1^{volt},54$) : eau acidulée (pression $0^{m},03$), rien; mais avec pyrogallol dans le voltamètre : H dégagé.

Formol intérieur + H^2O^2 extérieur .... $0^{volt},45$

» Essais d'électrolyse :

» 6 éléments ($2^{volts},6$) : eau acidulée ($0^{m},76$), rien; sous pression réduite à $0^{m},06$, gaz immédiats.

» 3. *Acide formique et bicarbonate de soude :*

CO^3NaH (vase intérieur, sel); CH^2O^2 (vase extérieur, acide) : $0^{volt},25$

» 6 éléments; pas d'électrolyse.

Pyrogallol intérieur + H^2O^2 extérieur .... $0^{volt}, 48$

» 6 éléments ($2^{volts},9$) : eau acidulée (pression $0^{m},76$), rien. Pression réduite à $0^{m},05$: décomposition nette. SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

Formol intérieur + H^2O^2 extérieur .... $0^{volt},38$

» 12 éléments ($4^{volts},5$) : eau acidulée ($0^{m},76$), rien. Pression réduite à $0^{m},04$, quelques bulles. Par addition de pyrogallol dans le voltamètre, H plus net. SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

» *Glucose* + H^2O^2, 6 éléments, rien.

» 4. *Acide lactique et formiate de soude :*

H^2O^2 au pôle formiate.

» Polarisation.

H^2O^2 au pôle acide .... $0^{volt},20$

» Avec 16 éléments ($3^{volts},2$) : faibles indices d'électrolyse?

CONCLUSIONS.

» Résumons, en terminant, les observations relatives à la force électromotrice des piles constituées par deux liquides, sans métaux, et à leur débit électrolytique.

» Les forces électromotrices développées dans les éléments de pile étudiés au cours de la présente recherche sont les résultantes d'une somme d'énergies diverses, parmi lesquelles je distinguerai surtout les composantes attribuables aux réactions chimiques. Ces réactions se rattachent à deux groupes fondamentaux, tant au point de vue de la grandeur relative des énergies que de leur aptitude spécifique à produire un débit électrolytique extérieur continu et efficace.

» En premier lieu, les réactions salines proprement dites, telles que la neutralisation des acides par les bases, l'action des bases sur les sels neutres de ces mêmes bases, l'action des acides sur ces sels neutres, ou sur les sels neutres d'un autre acide, enfin l'action réciproque de deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel sont susceptibles de servir à constituer des éléments de piles, en développant des forces électromotrices dont la grandeur peut atteindre jusqu'à $0^{volt},6$ par élément. Tous les phénomènes se passent d'ailleurs dans des systèmes liquides, sans précipitation, ni dissolution, ou dégagements gazeux visibles. Les énergies électriques qui en dérivent sont, en général, du même ordre de grandeur pour les corps de même fonction, conformément aux relations connues entre les chaleurs de neutralisation et à la théorie de la dissociation électrolytique.

» L'assemblage de plusieurs éléments de cette espèce permet de réaliser une force électromotrice aussi élevée qu'on le désire, et dès lors très supérieure à la valeur minima susceptible de produire une électrolyse déterminée, telle que celle de l'eau, avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène; ou bien celle du sulfate de soude, avec production d'acide et de

base. Cependant, en mettant en œuvre de semblables piles, construites dans les mêmes conditions que les éléments Daniell ou analogues, je n'ai pas réussi à produire de débit électrolytique extérieur continu et efficace; cela même quand la force électromotrice de la pile employée était sextuple de la force électromotrice qui suffit dans les éléments Daniell (ou analogues) pour développer des effets de ce genre : par exemple le dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène, aux dépens de l'eau acidulée. La force électromotrice mise en jeu était même décuple de celles des éléments de piles dérivées des métaux, qui suffisent à dégager de l'hydrogène, dans les cas où l'on a ajouté du pyrogallol à l'eau acidulée du voltamètre.

» On obtient, au contraire, un débit électrolytique extérieur continu et efficace, en construisant des piles fondées sur le second groupe de réactions, c'est-à-dire des piles dont l'énergie dérive des réactions chimiques exercées entre les systèmes précédents et les corps oxydables ou oxydants, soit envisagés séparément, soit opposés les uns aux autres. Ces réactions doivent être exercées en introduisant le corps oxydable (pyrogallol, formol, glucose) au pôle où devraient se rendre, au cours d'une électrolyse extérieure, les métaux, l'hydrogène, les bases; tandis que le corps oxydant est placé au pôle où devraient se rendre l'oxygène, le chlore, les acides; sinon, il y aura réaction inverse et polarisation. Quand les actions sont ainsi exercées d'une façon normale, elles donnent naissance, en général, — les réactions des corps oxydables surtout, — à un accroissement considérable de la force électromotrice des piles simples, c'est-à-dire constituées uniquement par des réactions salines; accroissement qui peut la porter jusqu'à des valeurs voisines de 1^{volt} par élément (20^{Cal} à 25^{Cal}).

» Un tel accroissement est presque indépendant par sa valeur de la nature spéciale de l'acide ou du sel qui concourt à la réaction de neutralisation; pourvu que ces corps ne se trouvent pas en présence d'un système où ils joueraient aussi le rôle oxydable ou oxydant.

» L'accroissement de force électromotrice est surtout marqué, avec les corps très oxydables mis en présence des alcalis, tels que le pyrogallol, le formol, le glucose; tandis que le corps oxydant employé, l'eau oxygénée, n'exerce qu'une influence beaucoup plus lente et plus atténuée. Parfois même l'addition de ce dernier corps, dans mes expériences, a diminué un peu la force électromotrice, développée antérieurement par le corps oxydable : peut-être parce que l'effet chimique qui tendrait à accroître la force électromotrice est contrarié par un accroissement de résistance au passage du courant. Quoi qu'il en soit, si l'on ajoute de l'eau

oxygénée à une pile renfermant un corps oxydable de l'ordre des précédents, les électrolyses deviennent plus faciles et plus marquées.

» Il convient de dire ici que l'existence ou l'absence d'un débit électrolytique [1] extérieur, continu et appréciable, tel que je viens de le signaler, soulève la question des résistances intérieures de la pile. Or celles-ci dépendent à la fois de la conductibilité des liquides contenus dans les vases qui renferment la pile; des actions spéciales, déterminées par le passage des liqueurs situées de part et d'autre, à travers les vases poreux; enfin des phénomènes de polarisation à la surface des électrodes. La conductibilité des liquides renfermant des acides, des alcalis, ou des sels dissous, d'après les faits connus, serait de nature à être plutôt diminuée par l'addition des dissolutions de pyrogallol ou d'eau oxygénée. Mais je ne suis pas en mesure d'établir sur ces différents points une discussion complète, et je me réserve de les soumettre à une étude plus approfondie.

» Résumons brièvement les faits observés.

I. — Dissolvants communs.

» J'ai opéré d'abord avec un dissolvant commun, placé dans les deux vases d'un élément de pile, l'opposition polaire résultant de l'addition d'un corps oxydable seul (pyrogallol ou formol) dans le vase poreux, constituant l'un des deux pôles; tandis que l'autre est constitué par un vase renfermant uniquement le dissolvant. On peut aussi placer un corps oxydable dans le vase poreux et un corps oxydant (eau oxygénée) dans l'autre vase.

» Dans ces conditions :

» 1° *Le dissolvant commun étant neutre*, sans avoir un rôle propre oxydant ou oxydable, je n'ai pu constater de débit électrolytique extérieur appréciable;

» 2° *Le dissolvant commun étant acide* (sulfurique, chlorhydrique, oxalique, formique, etc.), résultat également négatif;

» 3° *Le dissolvant commun étant alcalin*, au contraire, en employant la soude, il y a électrolyse extérieure, faible avec le pyrogallol seul à un

---

(1) Il est clair qu'un semblable débit, en principe, doit aussi avoir lieu à l'intérieur des piles. Mais les gaz y sont répartis sur des surfaces telles et en présence de quantités liquides si grandes que les effets, déjà délicats à constater sur les électrodes extérieures, à faible surface et maintenues presque en contact du voltamètre, deviennent inappréciables à l'intérieur de la pile.

pôle; plus active avec le pyrogallol et l'eau oxygénée aux deux pôles opposés. Le formol, même seul à un pôle, active aussi l'électrolyse dans le voltamètre. En employant l'ammoniaque, on observe une électrolyse extérieure, en plaçant dans la pile le pyrogallol et l'eau oxygénée aux pôles opposés; c'est une action analogue à celle de la soude, mais un peu moins prononcée.

» Voici maintenant des expériences résultant de la superposition, ou plutôt de la fusion de deux éléments de pile : l'un constitué par une réaction saline, l'autre par l'addition des agents oxydables et oxydants, placés aux pôles convenables, séparément ou simultanément.

II. — Agents oxydants et réducteurs, chacun ajouté a un pôle différent, dans une pile déja constituée.

» 1° Soit d'abord la pile constituée par un même corps, pris sous deux concentrations différentes, tel que le chlorure de sodium, et dans laquelle on ajoute le pyrogallol au pôle où devrait se rendre l'hydrogène; H^2O^2 au pôle opposé. Avec 24 éléments, pas d'électrolyse appréciable.

» Soient à présent les systèmes formés par neutralisation.

» 2° *Acide + base.*

Acide sulfurique et soude.

» Le pyrogallol seul, étant placé au même pôle que la soude avec 12 éléments, on observe, dans le voltamètre extérieur, une action électrolytique initiale, qui s'arrête bientôt.

Acide oxalique et soude.

» Résultats analogues, avec le pyrogallol seul placé au même pôle que la soude. Si l'on met à la fois le pyrogallol au pôle + et l'eau oxygénée au pôle —, 3 éléments ($2^{\text{volts}},4$) suffisent pour électrolyser l'eau dans un voltamètre extérieur. 2 éléments même sont efficaces pour dégager l'hydrogène en plaçant du pyrogallol dans le voltamètre.

» Glucose et eau oxygénée, à leurs pôles respectifs dans la pile : il y a une faible électrolyse extérieure (12 éléments = $2^{\text{volts}},7$).

» D'après ces faits, les piles formées par un acide opposé à une base

sont susceptibles d'un débit électrolytique extérieur efficace, lorsqu'on ajoute dans la pile un réducteur convenable à l'un des pôles et un oxydant convenable au pôle opposé.

» 3° *Acide opposé à un sel de soude.*

» Le pyrogallol seul donne peu de résultats. Mais, si l'on emploie simultanément l'eau oxygénée au pôle opposé dans la pile, 12 et même 6 éléments d'une semblable pile produisent une électrolyse extérieure visible (acides sulfurique, oxalique, formique, lactique).

» 4° *Soude opposée à un sel de soude.*

» Cette réaction est plus efficace, car le pyrogallol seul, au pôle convenable, fournit des piles capables de débit électrolytique extérieur continu; lequel est accru si l'on met en outre de l'eau oxygénée au pôle opposé (acides sulfurique et lactique).

» L'ammoniaque opposée au chlorhydrate d'ammoniaque fournit des résultats électrolytiques extérieurs analogues, par l'addition du pyrogallol et de l'eau oxygénée à leurs pôles respectifs dans la pile.

» 5° *Acide opposé au bicarbonate de soude.*

» Il y a débit électrolytique extérieur efficace, en ajoutant à leurs pôles respectifs du pyrogallol et de l'eau oxygénée; ou bien encore du formol et de l'eau oxygénée (acides oxalique, lactique, formique).

» Ce groupe d'expériences est intéressant, parce que la réaction électrolytique extérieure n'est pas seulement analogue à celle attribuable aux agents oxydants, intervenant avec le concours de l'action d'un acide sur son propre sel de soude; mais elle semble encore accrue par l'intervention d'un sel à réaction alcaline.

» D'après l'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés, si l'on veut réaliser des éléments de pile susceptibles de produire des phénomènes observables dans l'économie vivante, il convient d'observer un certain nombre de conditions que je vais résumer en fait, telles que je les ai constatées; puis j'essaierai d'en concevoir le mécanisme et la coordination.

» En premier lieu, on doit établir les éléments fondamentaux des piles avec des composants susceptibles de développer à la fois une force électromotrice suffisamment grande et un débit électrolytique extérieur continu.

» La première condition ne suffit pas à elle seule pour constituer une pile fournissant un débit électrolytique extérieur sensible, ainsi qu'il résulte de l'étude des piles fondées uniquement sur des réactions de neu-

tralisation. Il est nécessaire et le plus souvent suffisant d'y adjoindre des réactions d'oxydation et de réduction; spécialement des réactions fondées sur l'emploi de corps capables d'absorber à mesure l'oxygène électrolytique, tels que le pyrogallol, le formol, le glucose.

» Ces faits étant rappelés, essayons d'analyser les conditions spéciales qui président au débit électrolytique extérieur d'une pile. Ce débit dépend de deux conditions fondamentales, savoir : l'énergie fournie dans un temps donné par les réactions accomplies dans l'intérieur de la pile, réactions qui sont surtout d'ordre chimique, et l'énergie perdue dans un temps donné, par suite des électrolyses extérieures et d'autres circonstances étrangères à l'électrolyse.

» Mais l'énergie fournie au dehors, dans un temps donné, est déterminée à la fois par la vitesse relative des réactions chimiques et par les résistances intérieures, qui tendent à transformer en chaleur sensible une portion de l'énergie dérivée desdites réactions : résistances considérables dans les piles formées de 12, 24, 48 éléments; quoique j'aie tendu à les atténuer, en rapprochant autant que possible les électrodes de platine à grande surface mises en jeu dans mes expériences. Le débit électrolytique dépend des résistances extérieures et de la polarisation. Une portion de ce débit peut être dissimulée par l'effet de la diffusion des corps qu'il produit, les gaz se dissipant lentement dans l'atmosphère extérieure et les corps solubles tendant, au bout d'un certain temps, à se répartir uniformément au sein des liquides du voltamètre.

» Toutefois, ces résistances extérieures sont très faibles dans mes essais, l'eau acidulée étant bonne conductrice et les électrodes extrêmement rapprochées.

» En raison de ces circonstances, si la vitesse des réactions chimiques intérieures tombe au-dessous d'une certaine limite, on conçoit que l'électrolyse extérieure puisse devenir insensible.

» Parmi les réactions chimiques intérieures de la pile, il est clair que l'on ne doit guère tenir compte que des réactions constitutives de la chaîne électrolytique qui produit la force électromotrice : accroître la vitesse de ces réactions, c'est accroître le débit. Or la vitesse de ces réactions est réglée par trois circonstances : l'une d'ordre purement chimique et théorique, l'autre d'ordre électrolytique, et la troisième d'ordre purement physique, et accidentelle en quelque sorte.

» En premier lieu, on doit envisager la vitesse moléculaire des réactions

dans les systèmes homogènes, constitués par la réunion des corps composants. Tels sont :

» 1° L'acide et la base dissous, par exemple dans les piles fondées sur la neutralisation, laquelle s'accomplit en une durée presque inappréciable, à partir du moment où le mélange des liqueurs est devenu homogène;

» 2° Le corps oxydable et le corps oxydant, tous deux dissous, dont l'action réciproque (lorsqu'elle est étudiée en dehors de la pile) exige un temps sensible, même dans un mélange parfaitement homogène.

» En second lieu, intervient la vitesse relative avec laquelle les ions et les électrolytes cheminent au sein des liquides constitutifs d'un élément de pile.

» En troisième lieu, la vitesse avec laquelle les composants du système traversent de part et d'autre la paroi du vase poreux qui les sépare, ou tout autre milieu intermédiaire; vitesse qui joue un rôle capital au point de vue pratique dans le débit électrolytique extérieur.

» Ces différentes vitesses varient avec la nature des composants et des produits de la réaction, et elles sont toutes influencées par le passage du courant électrique de la pile; je compte en poursuivre l'étude expérimentale.

» Ce n'est pas tout : nous savons d'une manière générale que si l'on augmente la quantité de chaleur qui accompagne une réaction donnée, par exemple en y faisant concourir une réaction auxiliaire, la vitesse moléculaire de la réaction principale tend à être augmentée. Or c'est là une circonstance qui intervient, notamment lorsqu'on emploie un corps capable à la fois de s'unir aux alcalis, tel que le pyrogallol, et d'être oxydé par l'oxygène, sous l'influence même de cette combinaison.

» C'est là assurément l'une des raisons qui tendent à rendre efficace le débit électrolytique extérieur des piles où l'on fait concourir un semblable composé avec une réaction de neutralisation; spécialement lorsque le pyrogallol est placé au même pôle intérieur qu'un alcali préexistant, ou bien susceptible de se former par la réaction elle-même. Cette circonstance mérite d'autant plus d'appeler l'attention que, parmi les deux réactions dont la liaison concourt ici, la moins efficace est la réaction de neutralisation, qui est moléculairement à peu près instantanée; tandis que la plus efficace est la réaction d'oxydation, qui offre au contraire, en dehors de la pile, une vitesse moléculaire finie et mesurable.

» La nécessité d'un certain enchaînement dans les réactions déterminant une force électromotrice efficace pour le débit électrolytique exté-

rieur, enchaînement distinct d'une simple juxtaposition, est facile à constater, si l'on observe la différence entre les actions électrolytiques extérieures de deux piles, pouvant renfermer toutes deux du pyrogallol à l'un des pôles et de l'eau oxygénée au pôle opposé : l'une de ces piles étant constituée par du chlorure de sodium à deux états de concentration, l'autre par un acide et une base, ou un sel. Ces deux piles peuvent être formées d'un nombre d'éléments tel qu'elles possèdent la même force électromotrice. Cependant, la première ne produit pas un débit extérieur capable de décomposer l'eau acidulée, tandis que la seconde effectue aisément cette décomposition.

» Même observation, si l'on compare deux piles renfermant toutes deux du pyrogallol et de l'eau oxygénée, l'une formée par un même dissolvant, tel que le chlorure de sodium ou un acide, qui rend les liquides bons conducteurs; tandis que l'autre renferme de la soude, moins bonne conductrice que les acides minéraux forts. La première pile ne produit pas d'électrolyse; tandis que la seconde développe aisément ce phénomène fondamental. Il y a donc là quelque chose d'analogue à une réaction amorcée par une autre.

» Poussons plus loin notre analyse. On peut rendre compte de cet accroissement d'activité, si l'on observe que, dans les piles efficaces, intervient la réaction propre du pyrogallol sur l'alcali, préexistant ou susceptible de se former par électrolyse; action qui tend, en outre, à activer l'absorption de l'oxygène électrolytique intérieur; elle opère ici par réciprocité avec celle qui développe une diminution de la force électromotrice nécessaire pour décomposer l'eau du voltamètre extérieur, renfermant du pyrogallol en dissolution.

» Ce n'est pas tout : l'efficacité de semblables piles devient plus grande, c'est-à-dire que les produits sont plus abondants et engendrés avec une force électromotrice moindre, lorsqu'on fait concourir avec l'action du pyrogallol celle de l'eau oxygénée. Observons enfin que, dans de semblables chaînes de réactions, l'efficacité sera accrue par l'addition de la chaleur produite par l'action du pyrogallol sur l'alcali d'une part; et, d'autre part, par la chaleur due à la décomposition qui sépare l'oxygène de l'eau oxygénée.

» D'après ces observations, le débit électrolytique extérieur, constaté dans les piles où interviennent les corps oxydables mis en œuvre au cours de la présente étude, ce débit, dis-je, est surtout attribuable à l'énergie résultant de l'oxydation intérieure du pyrogallol. Au cas où le pyrogallol

est employé seul, cette oxydation est accomplie par l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau dans l'intérieur de la pile; tandis qu'au cas où l'on met en œuvre simultanément le pyrogallol et l'eau oxygénée, c'est l'oxygène fourni par cette dernière qui concourt à l'oxydation.

» Précisons l'énergie additionnelle correspondant à chacun de ces procédés d'oxydation. Dans le cas où il s'agit uniquement de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau, les déterminations expérimentales que j'ai présentées montrent que l'accroissement de la force électromotrice, constaté pour un élément de pile, équivaut à 8^{Cal} ou 10^{Cal} environ (ce Volume, p. 937). Comme la mise en liberté d'un atome d'oxygène par la décomposition de l'eau exige $34^{Cal},5$, il résulte des chiffres ci-dessus que l'intervention du pyrogallol seul dans le circuit voltaïque est susceptible de fournir à chaque élément de pile une énergie équivalente de $42^{Cal},5$ ou $44^{Cal},5$ environ. En comparant ce chiffre aux 50^{Cal} à 60^{Cal} produites par l'oxydation directe du pyrogallol (p. 936), l'écart est assez faible pour être attribuable à quelque réaction secondaire; ou même plus simplement à ce que les 8^{Cal} ou 10^{Cal} indiquées plus haut ont été évaluées en admettant que la force électromotrice dans les éléments dont il s'agit résulterait de l'addition pure et simple des deux réactions qui concourent à la développer, réaction saline et réaction oxydante, ce qui n'est pas tout à fait exact.

» Venons maintenant aux piles où l'eau oxygénée concourt avec le pyrogallol. Je rappellerai que, dans chaque élément d'une pile de ce genre, l'énergie additionnelle, attribuable à l'intervention de l'eau oxygénée, varie entre des limites considérables. Son accroissement maximum équivalait, dans mes essais, à 12^{Cal} environ; mais il a été souvent beaucoup moindre. Parfois même, la force électromotrice de l'élément est diminuée par l'adjonction de l'eau oxygénée, ainsi que j'en ai cité plusieurs exemples. L'oxygène qui intervient ici peut d'ailleurs provenir de deux origines différentes : l'électrolyse proprement dite de l'eau oxygénée, laquelle consomme pour la séparation d'un atome d'oxygène $\frac{47,3}{2} = 23^{Cal},6$ au lieu de $34^{Cal},5$; l'oxydation du pyrogallol aurait donc apporté au maximum $35^{Cal},6$ environ, si l'oxygène qui la produit avait une semblable origine. Mais il est plus vraisemblable de supposer que cet oxygène résulte de la simple décomposition de l'eau oxygénée, sans séparation d'hydrogène, laquelle dégage $+21^{Cal},7$, susceptible de porter vers 72^{Cal} à 82^{Cal} la chaleur de la réaction subie par le pyrogallol. Il devrait en résulter un accroissement de

la force électromotrice fort supérieur à celui qui a été constaté. De là résulte cette conclusion que l'énergie, provenant de la réaction propre de l'oxygène dérivé de la décomposition simple de l'eau oxygénée, ne s'ajoute pas purement et simplement, dans chaque élément, à l'énergie des réactions voltaïques; soit qu'elle n'intervienne que pour une fraction dans la production de cette dernière énergie, soit que l'oxydation du pyrogallol ne fournisse pas alors les mêmes produits. Cependant, les expériences montrent que l'intensité du débit électrolytique extérieur à la pile est, en général, accrue par l'intervention intérieure de l'eau oxygénée, même quand la force électromotrice des éléments n'a pas été augmentée par l'addition de cette substance aux piles qui renfermaient déjà du pyrogallol ([1]).

» On voit par là comment interviennent des actions réputées secondaires par rapport aux réactions directes des piles; surtout si, comme dans le cas actuel, les réactions secondaires résultent du jeu même des réactions directes. En définitive, c'est l'ensemble de ces réactions qui concourt à la production de la force électromotrice et, par conséquent, du courant; ainsi que j'ai eu l'occasion de l'établir lors de mes recherches sur la force

---

([1]) Pour compléter l'analyse des phénomènes thermochimiques attribuables à l'intervention du pyrogallol, il est nécessaire de tenir compte de ses réactions chimiques immédiates sur les liqueurs auxquelles on mélange sa dissolution. En effet, dans certains des éléments de pile mis en œuvre, le pyrogallol a été ajouté, d'abord, au pôle négatif, dans la dissolution d'un sel neutre (chlorure de sodium, acétate de soude, etc.); tandis que, dans d'autres éléments, on a mélangé la dissolution du pyrogallol avec une liqueur alcaline, telle que la soude ou l'ammoniaque. Ce dernier mélange ayant eu lieu au préalable, la chaleur qu'il a dégagée ($6^{Cal},4$ pour $NaOH + C^6H^6O^3$, ou $4^{Cal},6$ pour 1 seul équivalent de $NaOH$, lorsque $C^6H^6O^3$ est en présence de $3NaOH$, c'est-à-dire d'un grand excès d'alcali) n'intervient évidemment pas dans le calcul de l'énergie fournie au courant voltaïque; cette énergie étant corrélative seulement des réactions qui ont lieu dans le circuit, ou au cours de l'entretien du courant.

Le contraire même arrive, dans le cas où l'un des pôles est occupé par un acide, opposé à un alcali placé à l'autre pôle. En effet, dans les cas de ce genre, l'intervention du pyrogallol préalablement combiné avec la soude a pour effet de diminuer la chaleur qui sera dégagée, au sein du circuit même, par l'union progressive de cette base avec les acides sulfurique, chlorhydrique, lactique, placés au pôle opposé; la grandeur de cette diminution étant représentée par les chiffres ci-dessus. Cependant, dans de semblables cas, l'expérience a montré (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 945, 947, 948, 949) que l'accroissement de la force électromotrice de la pile, sous l'influence intérieure du pyrogallol, ainsi que celui du débit électrolytique extérieur à la pile, se manifestent à peu près comme dans les cas où il n'y avait pas d'acide libre (sel de soude opposé à la soude libre).

électromotrice minima nécessaire pour développer une électrolyse sensible (¹).

» Ce qui achève de démontrer cette interprétation, c'est le fait constaté que les agents secondaires, tels que le pyrogallol et l'eau oxygénée, ne sont pas susceptibles de donner naissance à une électrolyse extérieure directe et appréciable, par leur opposition, lorsque l'on se borne à les introduire à l'intérieur d'une pile formée par un même corps pris à deux états de dilution différente, tel que le chlorure de sodium.

» En tout cas, il y a là des distinctions essentielles, qui n'ont guère été faites jusqu'ici : elles sont susceptibles de jouer un rôle important dans les actions électrolytiques, applicables aux réactions de la Chimie organique et aux réactions physiologiques, où concourent précisément des composés non susceptibles d'électrolyse directe, tels que l'hémoglobine et divers principes susceptibles d'absorber immédiatement l'oxygène libre. »

ZOOLOGIE. — *Sur les fonctions des sphéridies des Oursins.* Note de M. **Yves Delage.**

« Les fonctions des sphéridies des Oursins ont été interprétées de façons très diverses. Loven les considère comme des organes olfactifs ou gustatifs, mais en se fondant uniquement sur leur situation au voisinage de la bouche. Agassiz accepte cette opinion. Ayers les dit incapables d'être impressionnées par les sons et leur attribue la faculté de percevoir les changements chimiques du milieu. Hamann admet qu'elles transmettent les vibrations du milieu liquide ou du sol. Mais aucune expérience n'a été faite pour confirmer ces opinions diverses fondées seulement sur la structure ou la situation de l'organe. Cuénot a fait remarquer avec raison que la situation des sphéridies, à l'intérieur de cavités communiquant avec le dehors par un étroit canal ou même entièrement closes, exclut la possibilité qu'elles puissent être des organes de goût, de tact ou de quelque variété de toucher.

» Se fondant sur la similitude de constitution mécanique entre ces organes et les statocystes des Cœlentérés, il émet l'opinion fort vraisemblable qu'elles servent à l'équilibration, c'est-à-dire à renseigner l'ani-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXVII, p. 98.

mal sur sa direction par rapport à la verticale. On comprend fort bien, en effet, que cette petite masse lourde, articulée sur un pivot, munie au niveau de l'articulation d'un bourrelet sensitivo-nerveux, doive s'incliner dans les sens où l'entraîne la pesanteur, et comprimer le bourrelet du côté où elle verse, tandis qu'elle le distend du côté opposé.

» Profitant d'un court séjour à Roscoff, j'ai voulu traiter la question expérimentalement, ce qui n'avait jamais été fait. J'aurais voulu opérer sur des *Echinocyamus* qui, malgré leur petite taille, se seraient peut-être mieux prêtés à l'expérience par le fait qu'ils n'ont que cinq sphéridies, une dans chaque radius. L'état de la mer n'a pas permis de s'en procurer. Mais j'ai pu avoir des *Strongylocentrotus lividus* et des *Echinus esculentus*.

» En rasant avec des ciseaux courbes les autres appendices du test, on arrive à mettre à nu les sphéridies sans les léser et l'on observe, alors, non seulement leur situation et leur nombre, mais on constate qu'elles sont automobiles, qu'elles s'inclinent en divers sens en décrivant un angle assez ouvert, tout comme les piquants, quoique d'une manière plus paresseuse. Cette observation tranche le différend histologique survenu entre Hamann, qui les dit articulées par un manchon musculaire, et Cuénot, qui attribue à ce manchon une nature conjonctive. C'est le premier qui a raison.

» Cette observation est peu favorable à l'hypothèse de Cuénot, que j'avais tendance à admettre, car un statocyste, pour agir à la manière de ceux des Méduses, doit être inerte et *subir* les mouvements que lui imprime la pesanteur suivant les déplacements du corps, afin de constater leur existence et leur direction. Un manchon musculaire leur permettant de s'incliner *proprio motu* dans les divers sens serait cependant conciliable avec les fonctions supposées, à la condition que ce manchon fût pourvu de terminaisons nerveuses lui communiquant le *sens musculaire*. C'est ainsi que, grâce à notre sens musculaire, nous pourrions juger, sans autre organe sensoriel, de la direction de la verticale, en soulevant lentement dans les divers sens le bras étendu : le bas sera dans le sens où le bras s'abat sans effort et le haut dans le sens où il faut l'effort maximum pour le déplacer. Mais on n'a jamais signalé de terminaisons nerveuses sensitives dans les muscles des Oursins, et jusqu'à nouvel ordre nous devons les tenir pour absentes.

» L'expérience à faire pour résoudre la question controversée consisterait à enlever les sphéridies, comme je l'ai fait pour les statocystes des Mollusques et des Crustacés, et à observer les troubles consécutifs.

L'opération me paraît impossible, au moins chez les formes que j'ai eues à ma disposition, par suite du fait que l'on ne peut voir les sphéridies qu'après des mutilations qui apportent elles-mêmes un trouble considérable au fonctionnement de l'appareil locomoteur.

» J'ai tourné la difficulté en détruisant les sphéridies en masse sans chercher à les voir. Cela est possible en raison de leur situation très précise. Elles sont, en effet, situées exactement sur la ligne médiane des cinq radius, entre le péristome et le bord de l'ambitus ; elles occupent là une bande très étroite et parfaitement rectiligne entre deux rangées de grands piquants qui la séparent de la double rangée d'ambulacres du radius. Grâce à ce repérage précis, j'ai pu détruire toutes les sphéridies des cinq radius en grattant la ligne indiquée avec une lame terminée par un tranchant transversal et recourbée en crochet.

» Après avoir gratté les bandes de sphéridies, on replace les Oursins opérés dans un bac, sur le dos, en compagnie d'individus, les uns intacts, les autres ayant subi un grattage interradial, c'est-à-dire ayant subi une mutilation équivalente mais non spécifique. J'ai observé aussi des individus auxquels j'avais gratté seulement une, deux, trois ou quatre bandes sphéridiales sur les cinq qui existent normalement.

» Eh bien, *les Oursins opérés se retournent et grimpent sur les parois verticales tout aussi sûrement que les témoins*.

» Faut-il en conclure que les sphéridies ne sont point des organes d'orientation par rapport à la direction de la verticale? Je crois qu'une conclusion aussi absolue ne serait pas justifiée. L'expérience, par suite de son résultat négatif, prouve seulement que *les sphéridies ne sont pas les organes exclusifs des sensations d'orientation*.

» Quand on y réfléchit, on voit qu'il serait bien singulier qu'il en fût ainsi, car les Cidarides, qui sont des Oursins, et les Astéries, qui en sont bien voisines et qui ont des organes locomoteurs et sensoriels similaires, se retournent aisément, bien que ni celles-ci, ni ceux-là, n'aient de sphéridies. Dans leur cas, les organes tactiles, si multipliés chez ces êtres, ambulacres, piquants, suffisent aux besoins de l'orientation. Pourquoi n'en serait-il pas de même chez les Oursins porteurs de sphéridies. La sphéridie pourrait être un organe d'orientation plus spécialisé, s'ajoutant, chez certains Échinodermes, aux organes tactiles qui, chez les autres, suffisent à cette fonction; en sorte qu'elle peut, en cas de besoin, être suppléée par ceux-là.

» Ce qui semble indiquer qu'il en est bien ainsi, c'est que les Oursins privés de sphéridies se retournent aussi certainement, mais moins vite, et

avec plus d'hésitation que les autres. Un *Strongylocentrotus* intact se retourne en moins d'une minute; un, ayant subi l'opération équivalente, mais non spécifique, ne se retourne guère moins vite; ceux privés de sphéridies mettent 5 à 10 minutes, au moins, et parfois jusqu'à 1 heure et plus pour retrouver leur position normale. J'ai constaté, dans un cas, qu'il paraissait ne plus coordonner exactement ses mouvements, en ce sens qu'étant à demi retourné il se halait avec force, non seulement sur les ambulacres fixés de manière à achever le mouvement, mais sur quelques-uns de ces organes fixés du côté opposé et disposés de façon à faire retomber l'animal sur le dos.

» Je compte, à la prochaine occasion, reprendre ces expériences et les compléter. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de diverses Commissions.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Commission chargée de juger le concours du prix Lallemand pour 1902. — MM. Marey, Bouchard, Perrier, Ranvier, d'Arsonval.

Commission chargée de juger le concours du prix du baron Larrey pour 1902. — MM. Guyon, Lannelongue, Laveran, Bouchard, Marey.

Commission chargée de juger le concours du prix Montyon (Physiologie expérimentale) pour 1902. — MM. Marey, d'Arsonval, Bouchard, Chauveau, Delage.

Commission chargée de juger le concours du prix Philipeaux pour 1902. — MM. Marey, d'Arsonval, Chauveau, Bouchard, Perrier.

Commission chargée de juger le concours du prix Serres pour 1902. — MM. Giard, Delage, Perrier, Ranvier, Chatin.

Commission chargée de juger le concours du prix Pourat pour 1902. — MM. Marey, Perrier, Giard, d'Arsonval, Chauveau.

Commission chargée de juger le concours du prix Martin-Damourette pour 1902. — MM. Bouchard, d'Arsonval, Guyon, Marey, Laveran.

Commission chargée de juger le concours du prix Montyon (Arts insalubres) pour 1902. — MM. Schlœsing, Moissan, Gautier, Haller, Troost.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts transmet une lettre de M. le Gouverneur général de l'Indo-Chine, relative au vœu émis par l'Académie au sujet de l'installation en Indo-Chine d'un observatoire permanent. M. le Gouverneur général, en faisant connaître le résultat des études préliminaires qui ont été faites sur le choix d'un emplacement pour un observatoire astronomique, ajoute qu'il existe déjà, en Indo-Chine, un observatoire météorologique et magnétique, et un réseau complet de stations d'observations, qu'il serait heureux de voir placer sous le haut patronage de l'Académie.

Ces questions seront soumises à l'examen d'une Commission formée des trois Sections d'Astronomie, de Physique, de Géographie et Navigation, auxquelles s'adjoindra le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume intitulé : « Exposition universelle de 1900. Rapport du Jury international. Introduction générale; 6e Partie, la Colonisation; par M. *Paul Dislère* ». (Présenté par M. Alfred Picard.)

M. Edmond Perrier présente à l'Académie, au nom de M. le Prince *Viazemsky*, Secrétaire de l'Ambassade de Russie, à Paris, un Ouvrage en trois Volumes intitulé : « Les Modifications de l'organisme à l'époque de la puberté », c'est-à-dire de 10 à 20 ans.

« Les relevés ont porté, pour l'ordre physique, sur 2177 garçons de lycées de Saint-Pétersbourg; pour les faits d'ordre psychique, sur 892 garçons et 342 jeunes filles; pour les faits pathologiques, sur 1461 garçons; en tout, 4872 individus, qui ont été, à ces divers points de vue, l'objet de mensurations et d'observations aussi précises que possible. Des Tableaux, au nombre de 277, et des diagrammes, au nombre de 43, résument et coor-

donnent les faits observés. Parmi les conclusions intéressantes qui se dégagent de cet important travail, nous signalerons les suivantes :

» La croissance, qui s'active à la période de la puberté, s'accomplit cependant d'une façon régulière et continue chez les individus robustes et francs de toute hérédité morbide; elle s'accomplit chez les autres avec des à-coups plus ou moins prononcés.

» Les individus les plus grands et les plus petits se trouvent presque toujours dans cette catégorie.

» La croissance commence plus tôt; elle est plus rapide et le corps atteint, en moyenne, des proportions plus élevées chez les individus appartenant aux classes élevées que chez ceux qui appartiennent aux classes pauvres; l'influence des conditions extérieures est nettement établie par ce fait que les différences sont atténuées ou même supprimées par l'internat dans les écoles. D'autre part, toutes choses égales d'ailleurs, la comparaison des divers peuples montre que ceux qui ont introduit dans les systèmes l'éducation des exercices physiques réguliers l'emportent sur les autres au point de vue des dimensions moyennes atteintes par les individus.

» L'internat paraît favorable aux jeunes enfants, défavorable aux jeunes gens.

» L'âge de la puberté correspond à une période très accusée d'indiscipline relative et de paresse intellectuelle, ce qui peut être une indication de valeur pour la rédaction des plans d'étude des établissements d'enseignement. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe de transformations de Bäcklund.* Note de M. E. **Goursat**, présentée par M. Picard.

« 1. Je me suis occupé, dans une Note précédente (*Comptes rendus*, 24 février 1902, p. 459), des transformations de Bäcklund définies par un système de quatre équations entre deux éléments (x, y, z, p, q) et (x', y', z', p', q'), qui admettent une transformation de contact infinitésimale par rapport à chacun des deux éléments.

» Je me propose maintenant d'indiquer les résultats que j'ai obtenus relativement aux transformations de Bäcklund définies par un système de quatre équations admettant une transformation de contact infinitésimale par rapport à *un seul* des deux éléments. On peut alors, en effectuant au

préalable une transformation de contact convenable, supposer ces équations ramenées à la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} x' = X(x, y, z, p, q), & y' = Y(x, y, z, p, q), \\ p' = P(x, y, z, p, q), & q' = Q(x, y, z, p, q), \end{cases}$$

les fonctions X, Y, P, Q dépendant des cinq variables x, y, z, p, q.

» En écrivant que $p'\,dx' + q'\,dy'$ est une différentielle exacte, on est encore conduit à une équation du second ordre de Monge-Ampère, que nous écrirons, en conservant les notations de la Note précédente,

$$(2)\qquad R_{pq}(rt - s^2) + R_{yp}r + R_{xq}t + S_s + R_{xy} = 0.$$

» Pour avoir les expressions de ces coefficients, posons

$$(3)\qquad P\,dX + Q\,dY = F_1\,dx + F_2\,dy + F_3\,dp + F_4\,dq,$$

en remplaçant, dans dX et dY, dz par $p\,dx + q\,dy$, et soit

$$\frac{d}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} + p\frac{\partial}{\partial z}, \qquad \frac{d}{dy} = \frac{\partial}{\partial y} + q\frac{\partial}{\partial z};$$

les coefficients R_{pq}, R_{yp}, R_{xq}, R_{xy}, S ont les valeurs suivantes :

$$(4)\qquad \begin{cases} R_{pq} = \dfrac{\partial F_3}{\partial q} - \dfrac{\partial F_4}{\partial p}, & R_{yp} = \dfrac{dF_3}{dy} - \dfrac{\partial F_2}{\partial p}, \\ R_{xq} = \dfrac{\partial F_1}{\partial q} - \dfrac{dF_4}{dx}, & R_{xy} = \dfrac{dF_1}{dy} - \dfrac{dF_2}{dx}, \\ S = \dfrac{dF_4}{dy} - \dfrac{\partial F_2}{\partial q} + \dfrac{\partial F_1}{\partial p} - \dfrac{dF_3}{dx}. \end{cases}$$

» 2. L'équation (2) étant donnée, pour que les équations précédentes soient compatibles en F_1, F_2, F_3, F_4, il faut et il suffit que les coefficients R_{xy}, R_{pq}, R_{yp}, R_{xq}, S vérifient les cinq relations suivantes :

$$(5)\qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial R_{xq}}{\partial p}\right) + \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial R_{yp}}{\partial q}\right) = \dfrac{\partial^2 R_{xy}}{\partial p\,\partial q} + \dfrac{d^2 R_{pq}}{dx\,dy} - \dfrac{\partial S}{\partial z}, \\ \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right) + \dfrac{d^2 R_{pq}}{dy^2} + \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial R_{yp}}{\partial p}\right) = \dfrac{\partial^2 R_{xy}}{\partial p^2} + \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial R_{yp}}{\partial q}\right) - 2\dfrac{\partial R_{yp}}{\partial z}, \\ \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial S}{\partial q}\right) + \dfrac{d^2 R_{pq}}{dx^2} + \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial R_{xq}}{\partial q}\right) = \dfrac{\partial^2 R_{xy}}{\partial q^2} + \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial R_{xq}}{\partial p}\right) - 2\dfrac{\partial R_{xq}}{\partial z}, \\ \dfrac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial q} + \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial R_{pq}}{\partial q}\right) + \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial R_{pq}}{\partial p}\right) = \dfrac{\partial^2 R_{xq}}{\partial p^2} + \dfrac{\partial^2 R_{yp}}{\partial q^2} - 2\dfrac{\partial R_{pq}}{\partial z}, \\ \dfrac{d^2 S}{dx\,dy} + \dfrac{d^2 R_{yp}}{dx^2} + \dfrac{d^2 R_{xq}}{dy^2} = \dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{\partial R_{xy}}{\partial p}\right) + \dfrac{d}{dy}\left(\dfrac{\partial R_{xy}}{\partial q}\right) - \dfrac{\partial R_{xy}}{\partial z}. \end{cases}$$

» Pour qu'une équation de Monge-Ampère provienne d'une transformation de Bäcklund de la forme (1), il faut que ses coefficients, après les avoir multipliés par un facteur convenablement choisi, vérifient les relations (5). S'il en est ainsi, les solutions des équations (4) s'obtiendront par des quadratures.

» Soient F_1, F_2, F_3, F_4 un système de solutions de ces équations et $U(x, y, z, p, q)$ une fonction arbitraire. La forme de Pfaff

$$F_1\,dx + F_2\,dy + F_3\,dz + F_4\,dq + U(dz - p\,dx - q\,dy) \tag{6}$$

étant ramenée à la forme réduite

$$dZ + P\,dX + Q\,dY, \tag{7}$$

en prenant pour les fonctions X, Y, P, Q des formules (1) les fonctions qui figurent dans la forme réduite précédente, l'équation du second ordre proviendra des relations (1) par la transformation considérée. On voit que cette équation pourra s'obtenir au moyen de formules de la forme (1) d'une infinité de manières, puisque la fonction U reste arbitraire.

» 3. Jusqu'ici, à part la complication plus grande des formules, on voit que la solution du nouveau problème ne diffère pas essentiellement de la solution du problème traité dans la première Note. Mais il nous reste une question importante à examiner. En effet, les relations (1) conduisent bien toujours à une équation du second ordre pour z, mais, si les fonctions X, Y, P, Q sont quelconques, elles conduisent pour z', considérée comme fonction de x', y', à un système de deux équations du troisième ordre, et non à une équation du deuxième ordre. On est donc conduit à traiter le problème suivant : *Quelles relations doit-il y avoir entre les coefficients* F_1, F_2, F_3, F_4, U *de la forme de Pfaff* (6) *pour que les formules* (1), *où* X, Y, P, Q *sont les fonctions qui figurent dans la forme réduite* (7), *conduisent à une équation du deuxième ordre en* z'?

» Il y a encore deux hypothèses à examiner, suivant que l'on a une transformation B_2 ou une transformation B_3. Pour obtenir une transformation B_2, il faut et il suffit que U vérifie l'équation du second degré

$$\left\{\begin{aligned}&\left(\frac{\partial F_1}{\partial y} - \frac{\partial F_2}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial F_3}{\partial q} - \frac{\partial F_4}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial F_2}{\partial p} - \frac{\partial F_3}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial F_1}{\partial q} - \frac{\partial F_4}{\partial x}\right)\\ &\quad = \left(\frac{\partial F_1}{\partial p} - \frac{\partial F_3}{\partial x} - U\right)\left(\frac{\partial F_2}{\partial q} - \frac{\partial F_4}{\partial y} - U\right).\end{aligned}\right. \tag{8}$$

» Les conditions auxquelles doit satisfaire la fonction U pour que l'on

ait une transformation B_3 sont plus compliquées, au moins dans le cas général, et ne sauraient trouver place dans cette Note. La solution de cette question est liée d'une façon très simple à la théorie du problème de Pfaff, et je l'exposerai en détail dans un travail plus développé. »

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la déformation des conoïdes droits.* Note de M. A. **Demoulin**.

« Désignons, d'une manière générale, par (S) toute surface sur laquelle les lignes d'égale courbure totale sont des lignes de courbure, et par (S_1) celle des nappes de la développée de (S) qui correspond à ces lignes de courbure. En vertu d'une remarque faite par M. Goursat (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. V), toute surface (S_1) est applicable sur un conoïde droit, et, réciproquement, parmi les développantes d'une surface applicable sur un conoïde droit, il y a nécessairement une surface (S). Conséquemment, si l'on parvenait à déterminer toutes les surfaces (S), on aurait toutes les surfaces applicables sur les conoïdes droits; mais pour obtenir toutes les déformations d'un conoïde droit donné, il y aurait encore à choisir, parmi les surfaces (S), celles qui conviennent à la question. C'est là un point qui sera examiné plus bas.

» Proposons-nous d'abord de déterminer les surfaces (S). Ces surfaces jouissent d'une propriété intéressante, généralisation d'une propriété connue des surfaces à courbure totale constante. A tout point M de (S) faisons correspondre, sur (S_1), le point de contact de cette surface avec la normale en M : *dans cette correspondance ponctuelle entre* (S) *et* (S_1), *les lignes asymptotiques se correspondent*. Il suit de là qu'on se placera dans les conditions les plus favorables en rapportant les surfaces (S) à leurs lignes asymptotiques. Définissons-les par les formules de M. Lelieuvre et conservons toutes les notations de M. Darboux (*Leçons*, IVe Partie).

» En exprimant que les lignes d'égale courbure totale sont des lignes de courbure, on trouve

$$(1) \qquad \left(S\,\theta_i \frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 = \left(S\,\theta_i \frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2.$$

» Cette équation sera satisfaite si l'on pose $S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 = 0$, $S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 = 0$. Les identités

$$(2) \qquad \frac{\partial}{\partial\beta} S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 = k\frac{\partial\lambda}{\partial\alpha}, \qquad \frac{\partial}{\partial\alpha} S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 = k\frac{\partial\lambda}{\partial\beta}$$

donnent ensuite $k = 0$, d'où la solution

$$(3) \qquad \theta_i = A_i + B_i \qquad (i = 1, 2, 3),$$

les fonctions A_i et B_k satisfaisant aux relations

$$(4) \qquad SA_i'^2 = 0, \qquad SB_i'^2 = 0.$$

» D'autres surfaces (S) correspondent également à l'hypothèse $k = 0$, mais elles sont de révolution ou quasi de révolution [1], et les surfaces (S_1) correspondantes se réduisent à des droites.

» Supposons maintenant $S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 \neq 0$, $S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 \neq 0$, $k \neq 0$. Grâce aux identités (2), l'équation (1) peut s'écrire

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2} = \pm \frac{\partial}{\partial\beta}\sqrt{S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2}.$$

» Il existe donc une fonction H telle que l'on ait

$$S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 = \left(\frac{\partial H}{\partial\alpha}\right)^2, \qquad S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 = \left(\frac{\partial H}{\partial\beta}\right)^2.$$

» En dérivant ces égalités respectivement par rapport à β et à α et divisant membre à membre les égalités obtenues, on reconnaît que H est une fonction de λ. En conséquence, le problème de la détermination des surfaces (S) revient au suivant :

» *Déterminer toutes les équations de la forme* $\theta''_{\alpha\beta} = k\theta$ *admettant trois solutions* θ_1, θ_2, θ_3 *telles que, si l'on pose* $S\theta_i^2 = \lambda$, *on ait*

$$S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\alpha}\right)^2 = \varphi(\lambda)\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\alpha}\right)^2, \qquad S\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial\beta}\right)^2 = \varphi(\lambda)\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\beta}\right)^2,$$

$\varphi(\lambda)$ *désignant une fonction arbitraire de* λ.

» Nous sommes maintenant en mesure de répondre à la question posée au début de cette Note. *Les surfaces applicables sur un conoide droit donné sont les nappes* (S_1) *des développées des surfaces* (S) *qui correspondent à une même détermination, convenablement choisie, de* $\varphi(\lambda)$. En effet, le carré de l'élément linéaire de la surface (S_1) a pour expression

$$ds_1^2 = dR^2 + (R^2 + \lambda^2)\frac{\lambda\varphi(\lambda) - \frac{1}{8}}{\lambda^2}d\lambda^2.$$

---

[1] Nous avons proposé (*Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. LVIII) d'appeler *surface quasi de révolution* toute surface dont l'équation peut revêtir la forme $x^2 + y^2 + z^2 = f(y - ix)$.

Ce théorème fournit la solution du problème de la déformation dans un cas nouveau; car, si l'on fait $\varphi(\lambda) = 0$, toutes les surfaces (S) correspondantes sont définies par les formules (3) et (4), et l'on peut énoncer le théorème suivant :

» *Les formules*

$$x = A_2B_3 - A_3B_2 + \int A_2\,dA_3 - A_3\,dA_2 - \int B_2\,dB_3 - B_3\,dB_2 + (A_1 + B_1)\sqrt{\Delta},$$
$$y = A_3B_1 - A_1B_3 + \int A_3\,dA_1 - A_1\,dA_3 - \int B_3\,dB_1 - B_1\,dB_3 + (A_2 + B_2)\sqrt{\Delta},$$
$$z = A_1B_2 - A_2B_1 + \int A_1\,dA_2 - A_2\,dA_1 - \int B_1\,dB_2 - B_2\,dB_1 + (A_3 + B_3)\sqrt{\Delta},$$
$$\Delta = \frac{S(A_i + B_i)A'_i S(A_i + B_i)B'_i}{SA'_iB'_i} - S(A_i + B_i)^2,$$

dans lesquelles les fonctions A_i *et* B_k *sont assujetties à vérifier les relations* (4), *définissent toutes les surfaces applicables sur le conoïde droit*

$$(5) \qquad \frac{y}{x} = ith\,(2\sqrt{2}\,iz)^{\frac{1}{2\sqrt{2}}}.$$

» On pourra, comme dans la théorie des surfaces minima, exprimer A_1, A_2, A_3 au moyen d'une fonction $f(\alpha)$ et de ses dérivées première et seconde, et B_1, B_2, B_3 au moyen d'une fonction $f_1(\beta)$ et de ses dérivées première et seconde. On obtiendra alors des surfaces réelles en prenant pour $\sqrt{i}\,f(\alpha)$ et $\sqrt{i}\,f_1(\beta)$ des fonctions imaginaires conjuguées; les points réels correspondront à des valeurs de α et de β imaginaires conjuguées. Si $f(\alpha)$ et $f_1(\beta)$ sont des polynomes entiers, la surface sera algébrique.

» En s'appuyant sur la génération des surfaces de la première classe, due à M. Darboux, on peut donner, à l'énoncé ci-dessus, une forme entièrement géométrique.

» *Soient* (A) *et* (B) *deux courbes telles que le rayon de torsion égale* $2is$, *s désignant l'arc de la courbe. Par le milieu de la corde qui joint un point quelconque* A *de* (A) *à un point quelconque* B *de* (B), *on mène une droite d parallèle à l'intersection des plans osculateurs aux points* A *et* B. *Lorsque ces points se déplacent indépendamment l'un de l'autre sur les courbes qui les contiennent, la droite d engendre une congruence sur les deux nappes de la surface focale de laquelle les lignes d'égale courbure totale sont des lignes de courbure. Les nappes des développées de ces surfaces qui correspondent à ces lignes de courbure sont applicables sur le conoïde défini par l'équation* (5). *Cette construction donne toutes les surfaces applicables sur ledit conoïde.*

» En terminant, je signalerai l'hypothèse $\varphi(\lambda) = \frac{1}{4(\lambda - 1)}$; elle met en

évidence l'existence d'un conoïde droit dont la déformation se ramène à celle de la sphère. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Le problème des surfaces chargées debout. Solution dans le cas du cylindre de révolution.* Note de M. **Alban Gros**, présentée par M. Maurice Levy.

« L'étude des conditions de stabilité de certains dispositifs de construction conduit à la recherche des conditions de l'équilibre élastique d'un cylindre creux de faible épaisseur supportant une charge parallèle à l'axe et uniformément répartie sur tout son pourtour. Il faut d'abord que la pression par unité de surface de la section transversale ne dépasse pas un certain chiffre dépendant du métal employé. Mais, en outre, l'épaisseur du cylindre doit être suffisante pour donner toute sécurité contre les suites des gauchissements ou flambages éventuels de la paroi.

» On rencontre là un problème analogue à la question plus générale des *pièces courbes chargées debout*, que M. Maurice Levy a posée et résolue pour le cas de l'anneau circulaire soumis à une pression extérieure (*Comptes rendus*, t. XCVII, et *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 3e série, t. X). Celui que nous avons en vue se pose ainsi :

» *Étant donné un manchon ou cylindre creux de révolution de faible épaisseur par rapport au rayon et uniformément chargé suivant son axe, déterminer l'épaisseur minima correspondant à une charge donnée, ou, inversement, la charge maxima correspondant à une épaisseur donnée, telle que la paroi du manchon reprenne rigoureusement la forme cylindrique primitive dont elle aura pu accidentellement dévier, dès que la cause perturbatrice aura disparu.*

» Soient : $2H$ la hauteur du cylindre; r le rayon intérieur; ε l'épaisseur; p la charge par mètre courant de pourtour des bases, charge parallèle aux génératrices; E le coefficient d'élasticité longitudinale (dans le sens des génératrices); E' le coefficient d'élasticité transversale tangentielle (perpendiculairement aux génératrices).

» Au moyen de plans méridiens infiniment rapprochés, décomposons la paroi en éléments prismatiques longitudinaux, et supposons, pour fixer les idées, que les deux bases soient complètement libres, sans aucune espèce de liaisons, et que l'on provoque une déformation accidentelle de nature telle que la paroi fléchie reste de révolution. Tous ces prismes élémen-

taires se trouvant, par raison de symétrie, dans des conditions identiques, il suffit de considérer l'un quelconque d'entre eux. Cela étant :

» 1° Si l'on ne tient pas compte de l'élasticité transversale mesurée par E', c'est-à-dire si l'on suppose les prismes élémentaires ci-dessus isolés les uns des autres et le cylindre constitué par leur simple juxtaposition, chacun d'eux sera identique à un prisme ordinaire chargé debout et à extrémités libres. On aura immédiatement la condition correspondante de l'équilibre limite d'élasticité en appliquant la formule classique d'Euler; ce qui conduit ici à la relation limite

$$(1) \qquad p = \frac{\pi^2 E \varepsilon^3}{48 H^2}.$$

» Cette condition, assurant l'équilibre élastique limite de chacun des prismes élémentaires supposés isolés, assurera *a fortiori* l'équilibre du cylindre réel dans lequel les prismes élémentaires sont solidaires les uns des autres. C'est une condition *suffisante, mais non nécessaire,* pour l'équilibre élastique limite du cylindre.

» 2° Si l'on met en ligne de compte l'élasticité transversale, c'est-à-dire si l'on tient compte des liaisons mutuelles des prismes élémentaires, on trouve, en partant des principes de la théorie élémentaire de la flexion plane, que chacun de ces prismes et, par suite, l'ensemble du cylindre constitué par leur réunion reprendront rigoureusement la forme rectiligne ou cylindrique primitive, après disparition de la cause perturbatrice, pour toutes les valeurs de la charge inférieures à la limite

$$(2) \qquad p = \frac{\varepsilon^2}{r}\sqrt{\frac{EE'}{3}},$$

relation qui constitue une deuxième condition d'équilibre limite.

» On obtient ainsi deux conditions complètement distinctes et indépendantes l'une de l'autre, chacune assurant séparément l'équilibre limite d'élasticité du cylindre. Les valeurs de la charge limite p correspondant à ces deux formules pour une valeur donnée de ε, ou, inversement, de l'épaisseur ε pour une charge déterminée p, sont tantôt plus grandes, tantôt plus petites l'une que l'autre, suivant les valeurs relatives des données dans chaque cas particulier.

» Nous ferons les deux remarques suivantes concernant les applications :

» 1° Il ne faut pratiquement faire supporter à un support cylindrique

qu'une fraction $\frac{1}{k}$ $(k > 1)$ de la charge limite théorique, pour la même raison que l'on ne fait travailler une colonne métallique qu'à un chiffre bien inférieur à la limite donnée par la formule d'Euler.

» 2° En raison de la faible épaisseur, il est prudent d'ajouter une certaine constante ε' à la valeur calculée de ε, afin de tenir compte des causes d'affaiblissement éventuelles.

Les deux relations précédentes, considérées au point de vue des applications, prennent ainsi la forme

$$(1)' \qquad p = \frac{\pi^2 E(\varepsilon - \varepsilon')^3}{48 k H^2},$$

$$(2)' \qquad p = \frac{(\varepsilon - \varepsilon')^2}{k\pi}\sqrt{\frac{EE'}{3}}.$$

» On peut démontrer que les conditions précédentes assureront encore l'équilibre élastique du cylindre dans le cas d'une déformation accidentelle quelconque.

» Si les bases étaient soumises à des liaisons, telles que des encastrements, la nouvelle relation (1) se déduirait immédiatement de la relation correspondante pour le cas d'un prisme ordinaire chargé debout; la nouvelle forme de la relation (2) résulterait de l'adjonction, aux équations de condition du cas précédent, des conditions spéciales résultant des liaisons données. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le rôle de la self-induction dans les décharges électriques à travers les gaz.* Note de M. **B. Eginitis**, présentée par M. J. Violle.

« 1. La variation de la self-induction du circuit de décharge provoque de grandes variations des phénomènes calorifiques présentés par les pôles entre lesquels les étincelles jaillissent. La température des pôles augmente énormément, présentant des maxima et des minima quand la self-induction du circuit prend des valeurs croissantes.

» Les étincelles sont fournies par une grande bobine d'induction dont le primaire est traversé par un courant alternatif de 42 périodes, et qui actionne deux grandes bouteilles de Leyde de 0,005 microfarads, selon le dispositif de Tesla. Par l'introduction de bobines sans noyau métallique dans le circuit de décharge, la self-induction

peut prendre des valeurs croissantes. La résistance du circuit est maintenue à la valeur constante de 12 ohms.

» Pour comparer les variations des phénomènes calorifiques des pôles avec les variations lumineuses de l'auréole, nous avons pris comme pôles de longs fils de 1^{mm} de diamètre environ. Ces fils deviennent incandescents par l'augmentation de la self-induction, et l'on peut ainsi, en photographiant, suivre les variations calorifiques des pôles et en même temps les variations lumineuses de l'auréole.

» D'après ces photographies, les variations de l'éclat de l'auréole et les variations de l'échauffement des pôles sont, au commencement, de sens contraire pour tous les métaux examinés. Quand la self-induction prend des valeurs assez grandes, la température des pôles pour les métaux fer et nickel augmente de plus en plus, ainsi que l'éclat de l'auréole.

» Mais cette méthode n'est pas assez sensible pour étudier les variations de la température des pôles. C'est pour cela que nous nous sommes servi d'une pince thermo-électrique, reliée à un galvanomètre Deprez-d'Arsonval de 1,8 ohm de résistance.

» 2. Plusieurs précautions, sur lesquelles je ne puis pas m'étendre, sont nécessaires pour que les déterminations par la pince thermo-électrique ne soient pas absolument absurdes. Parmi ces précautions, nous en citerons une qui présente un intérêt particulier. La température des pôles dépend de la température qu'ils ont avant que les étincelles commencent à jaillir.

» L'expérience suivante nous montre l'*influence, sur la décharge, d'un échauffement préalable des pôles.*

» Si l'on introduit dans une bobine de self-induction de 0,0003 henrys environ un noyau de fer avant que les étincelles commencent à jaillir, la température des pôles reste presque la même que si la bobine de self-induction n'existait pas. Mais si le noyau de fer est introduit dans la bobine pendant que les étincelles jaillissent, dans certains cas déterminés, il n'a aucune influence sur l'échauffement des pôles. *L'échauffement reste le même que si le noyau de fer n'existait pas dans la bobine.*

» Pour montrer que c'est l'échauffement des pôles qui est la cause de ce phénomène, nous avons interrompu le courant pendant une seconde environ et puis nous l'avons rétabli après avoir soufflé un peu dans l'intervalle des pôles. Les pôles reprennent alors le même échauffement que sans noyau de fer. Si l'interruption est prolongée pendant quelques secondes, les pôles sont refroidis et l'échauffement ne se produit plus.

» En général, le noyau métallique détruit l'effet calorifique de la self-induction. Cette destruction peut être ou totale ou partielle, suivant la valeur de la self-induction, les dimensions du noyau et sa nature, ainsi que la nature des pôles, leur forme et leurs dimensions.

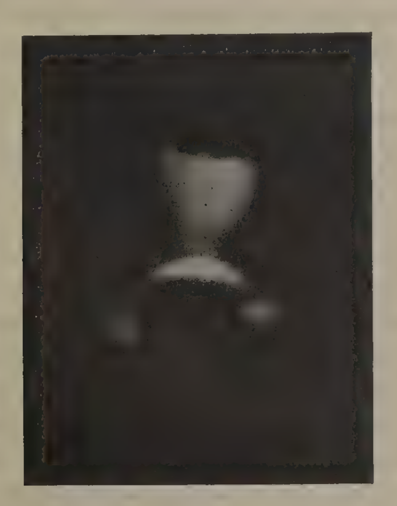
» 3. Les métaux que nous avons examinés au moyen de la pince sont le fer, le nickel, l'aluminium, le cuivre et l'argent. Quelques déterminations ont été faites aussi sur l'étain, le cobalt et le platine.

» Quand la self-induction augmente, la distance des pôles restant constante, la température des pôles augmente au commencement très rapidement pour tous les métaux. La différence de la température de deux pôles, qui, au commencement, est presque nulle, devient très grande pour de faibles valeurs de la self-induction. Si la self-induction continue à augmenter, la température des pôles présente alors des maxima et des minima.

» Si la self-induction reste constante et qu'on fasse varier la distance explosive, l'échauffement des pôles varie ou bien toujours dans le même sens, ou bien présente aussi des maxima et des minima.

» 4. Une première remarque qu'on a à faire sur ce phénomène, c'est que les métaux fer, nickel et cobalt, dont l'échauffement est très grand, sont des métaux dont les spectres se renforcent par l'augmentation de la self-induction. Au contraire, les métaux qui ne donnent pas de grandes variations d'échauffement sont des métaux dont le spectre est plus ou moins diminué d'intensité par l'augmentation de la self-induction. Cependant nous devons ajouter que ce classement est encore arbitraire.

» Contrairement à l'opinion de quelques physiciens, nous croyons que l'échauffement des pôles n'est dû, au moins dans ce phénomène, ni à la présence de la vapeur métallique, ni à l'arrachement aux pôles de particules incandescentes. En effet, la manière dont l'échauffement varie est contraire à ces opinions. Ainsi, par exemple, si l'on compare les variations de l'échauffement avec les variations de l'auréole ou l'in-



tensité des raies métalliques dans le cas de petites valeurs de la self-induction, on voit que ces dernières diminuent rapidement d'intensité quand la self-induction augmente, tandis que la température des pôles, au contraire, augmente très vite.

» En outre, dans la photographie suivante des électrodes, on voit que la présence simplement de la vapeur incandescente ne pourrait pas expliquer ces phénomènes. Le pôle chauffé était rouge jusqu'à une distance de 2^{cm} environ de l'extrémité, mais la plaque, n'étant pas sensible au rouge, nous montre seulement une partie en forme de calotte qui était chauffée jusqu'au blanc. Les bords de cette calotte, qui subit de petites transformations continuellement, étaient très nettement marqués à l'intérieur aussi bien qu'à l'extérieur (ce qui n'est pas très net sur la photographie). C'est cette calotte qui se présente d'abord, et puis, peu à peu, le reste du pôle s'échauffe.

» Il nous faut remarquer enfin que cette calotte est à l'état liquide et se trouve toujours en face du cône de vapeur donné par l'autre pôle, vapeur qui, en général, n'est pas en contact avec cette calotte. »

ÉLECTRICITÉ. — *Action d'un champ magnétique intense sur le flux anodique.* Note de M. **H. Pellat**, présentée par M. Lippmann.

« Dans une Note présentée récemment à l'Académie (24 mars 1902), j'indiquais que les actions que produit un champ magnétique intense sur le flux cathodique s'expliquent bien en admettant que le champ donne naissance à un frottement anisotrope très grand dans le sens perpendiculaire aux lignes de forces et beaucoup plus faible dans le sens parallèle à celles-ci.

» Les expériences qui suivent mettent en évidence, de la façon la plus nette, une action du même genre sur le flux cathodique d'un tube de Geissler.

» Un tube cylindrique, ayant 1^{m} de long et 17^{mm} de diamètre, présentant de belles stratifications, est disposé de façon qu'une région illuminée par les rayons anodiques, le milieu, par exemple, soit placée entre les pièces polaires cylindriques (7^{cm} de diamètre) d'un électro-aimant, juste assez distantes pour laisser passer le tube; l'axe du tube est ainsi normal aux lignes de forces du champ magnétique. Tant que l'intensité de celui-ci ne dépasse pas 425 unités environ, il se produit le phénomène bien connu : le faisceau anodique est dévié conformément aux lois de l'électromagnétisme et vient former contre la paroi du tube un filet lumineux d'autant plus mince et d'autant plus intense que le champ est plus fort. Mais, si le champ vient à augmenter au delà de 425 unités, le filet lumineux, au lieu de s'amincir davantage, s'élargit au contraire de plus en plus à mesure que l'intensité du champ augmente, et, pour des intensités de 7000 à 8000 unités, la lumière anodique remplit de nouveau toute la section du tube à peu près uniformément, quoique la partie où se

trouvait le filet lumineux soit un peu plus lumineuse que la partie opposée. Cette lumière anodique ne présente plus de stratifications. Dans ces conditions, la résistance du tube est devenue énorme : l'étincelle équivalente dans l'air atteint 24^{mm} tandis qu'elle n'était que de 1^{mm} en l'absence du champ ou quand celui-ci est assez faible pour réduire à un mince filet le faisceau anodique (sur le parcours de 7^{cm}).

» La grande résistance qui se produit dans les champs très intenses est rendue encore manifeste par l'expérience suivante qui est d'un curieux effet. Un tube semblable au précédent présente une dérivation formée par un tube de verre bien plus étroit (5^{mm} à 6^{mm} de diamètre), qui contourne l'une des pièces polaires de l'électro-aimant de façon à permettre au flux anodique de ne pas passer dans le champ intense. Tant que le champ est faible, le flux anodique passe tout droit à travers le champ, sans que rien de visible ne passe dans le tube en dérivation. Mais, quand le champ devient intense, tout le flux anodique passe par la dérivation, en formant un filet très mince, sans que rien de visible ne passe tout droit dans le large tube à travers le champ intense.

» Si l'on place le premier tube employé dans le sens des lignes de forces du champ en l'introduisant à l'intérieur des trous dont sont percées suivant leur axe les pièces polaires, celles-ci ayant la même distance et donnant entre elles un champ de 7000 ou 8000 unités, le faisceau s'amincit, comme je l'ai déjà signalé [1], en un mince cylindre occupant seulement l'axe du tube. Malgré cela, le tube n'est pas sensiblement plus résistant qu'en l'absence du champ : l'étincelle équivalente est encore de 1^{mm}.

» Ainsi ces expériences prouvent que le flux anodique, tout comme le flux cathodique, éprouve une résistance (mot à prendre dans le sens mécanique) très grande à marcher dans une direction perpendiculaire aux lignes de forces d'un champ magnétique intense et n'en éprouve qu'une beaucoup plus faible à marcher dans le sens de ces lignes de forces.

» Cette propriété explique parfaitement le phénomène de l'amincisse- du faisceau anodique entre les pièces polaires de l'électro-aimant quand le tube est placé suivant l'axe de celles-ci : des lignes de forces partent de la paroi interne des trous des pièces polaires et se rapprochent ensuite beaucoup les unes des autres entre ces pièces, puisque le champ y est beaucoup plus intense que dans l'intérieur des trous. Le tube de forces a donc la forme d'un entonnoir à deux évasements, un à l'intérieur de chacun des

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 1200.

trous, réunis par un canal étroit. C'est exactement la forme que prend le flux anodique quand le champ est très intense, à cause de la difficulté qu'il éprouve à couper les lignes de forces.

» Les particules ténues qu'on admet aujourd'hui pour expliquer par leur mouvement le flux cathodique et le flux anodique sont électrisées, les unes positivement, les autres négativement. Cette électrisation est-elle nécessaire pour que le phénomène que je viens de signaler se produise? Je vais tenter quelques expériences sur les rayons de Goldstein pour élucider cette question. »

SPECTROSCOPIE. — *Action de la self-induction sur les spectres de dissociation des composés.* Note de M. **A. de Gramont**, présentée par M. G. Lippmann.

« Dans les méthodes spectroscopiques que j'ai déjà exposées ici, l'analyse spectrale directe des minéraux (¹) ou des produits métallurgiques et celle des composés non conducteurs par les sels fondus (²), les spectres de dissociation obtenus sont généralement formés d'un grand nombre de raies des corps présents dans l'étincelle et, en plus, des principales raies de l'air, spécialement dans le cas de l'analyse directe. Je me suis proposé de chercher à simplifier ces spectres par l'introduction d'une self-induction dans le circuit de décharge du condensateur, ce que faisaient prévoir les travaux de MM. Schuster et Hemsalech.

» J'ai fait usage de bobines d'induction donnant 5^{cm} et 10^{cm} d'étincelle et chargeant un condensateur formé de 1 à 6 jarres intercalables à volonté dans le circuit, dont chacune avait $12^{dm^2},60$ de condensation, et 0,00433 microfarad de capacité. Je n'ai pas trouvé d'avantage à employer plus de 3 ou 4 jarres. Entre l'étincelle à étudier, maintenue très courte, et les armatures du condensateur étaient disposées, d'un côté une coupure de faible distance explosive, 1^{mm} au plus, et de l'autre les self-inductions de grandeurs différentes successivement mises en essai. Celles-ci étaient constituées : 1° par deux manchons isolants (bois ou carton) de $4^{cm},5$ de diamètre, portant une couche de fil isolé de 35 tours pour l'un et de 93 pour l'autre, et donnant pour valeurs $0^{H},00002$ et $0^{H},00006$ (Henry); 2° une grande bobine de 72^{cm} de longueur portant, sur un noyau isolant de $2^{cm},8$, douze couches, de 216 tours de fil pour les trois premières,

(¹) *Comptes rendus*, 12 mars, 2 avril, 2 juillet 1894; 8 avril, 8 juillet 1895; 29 juin 1896; 28 novembre 1898.

(²) *Comptes rendus*, 25 janvier, 19 juillet, 26 juillet 1897; 18 avril, 23 mai 1898.

et 242 tours pour les neuf autres. Ces couches, qu'on peut employer séparément, offrent, réunies, une self-induction totale qui a été évaluée à $0^H,0225$ par mesure directe (Laboratoire central d'électricité, méthode Pirani), et à $0^H,0251$ par le calcul. Je me suis borné à calculer les valeurs des selfs séparées; elles présentent sans doute un écart de même ordre, peu important à cause de l'incertitude des limites entre les différents effets observés. Ceux-ci dépendent aussi, dans une certaine mesure, du rapport, encore mal connu, entre le condensateur et la self; mais, pour ma part, je n'ai trouvé qu'une différence d'intensification des raies restantes en employant une jarre ou bien deux ou trois, dans les conditions où j'ai opéré.

» L'étincelle ainsi produite était étudiée dans le spectroscope à vision directe à deux prismes ayant servi à mes travaux antérieurs.

» J'ai constaté d'abord que le spectre de l'*air* est très facile à éliminer et peut l'être sans altérer ceux des autres corps. Il suffit d'une quarantaine de tours de fil ($0^H,00002$) pour rendre presque invisibles ([1]) les raies capitales δ(5943; 5933), β(5680; 5671), α(5006; 5003), et le groupe ε(4651 à 4591); elles sont totalement supprimées, même avec 3 jarres, avec une self de $0^H,00006$ à $0^H,00008$. On voit donc que les selfs suffisantes pour retrancher le spectre de l'air sont de l'ordre de grandeur de celles que peuvent donner les boudins de fils en spirale qu'on emploie souvent pour les connexions électriques. J'ajouterai que les composés tels que les minéraux, la chalcosine ou l'argyrose, par exemple, permettent une élimination beaucoup plus facile du spectre de l'air que les métaux libres, cuivre ou argent, qu'ils renferment à l'état de combinaison.

» On remarque ensuite qu'un accroissement de la self-induction amène très rapidement la disparition des spectres de lignes des métalloïdes, soit libres, soit contenus dans les minéraux ou les sels fondus, et cela avant d'être arrivé à des valeurs de self capables de modifier sensiblement les spectres des métaux.

» L'*hydrogène* est toujours très facilement reconnaissable, comme on sait, par sa raie rouge (6563), soit dans l'air, soit dans tout mélange de gaz hydrogéné ou non absolument desséché. Cette raie est très intense avec les sels en fusion dans la flamme. Elle persiste, en présence des selfs croissantes, après que les raies de l'air ont disparu; elle n'a cessé d'être visible que pour $0^H,00023$.

» Une self un peu supérieure à celle qui supprime le spectre de l'air a le même effet sur celui du soufre. Le meilleur procédé pour conserver ce dernier est d'éliminer les raies de l'air avec $0^H,00007$, mais de renforcer celles du soufre avec 3 ou 4 jarres.

([1]) Et tout à fait invisibles dans les sels fondus, où d'ailleurs elles sont souvent absentes sans l'emploi de la self-induction.

Ce résultat a été obtenu avec le soufre libre sur des baguettes de charbon, et plus aisément avec la galène, l'argyrose, la chalcosine et les sulfates de sodium et de lithium fondus. Les groupes du soufre les plus reconnaissables ainsi sont : α(5665 à 5509), β(5473 à 5429), γ(5243; 5320), δ(5213; 5201), la raie β(5453) étant la dernière à disparaître.

» Avec la zorgite ($PbCu^2Se$) ou le sélénium libre, ce dernier métalloïde semble plus résistant à la self que le soufre; néanmoins, ses raies vertes les plus persistantes disparaissent vers 0^H,00023.

» Les tellurates fondus et le *tellure* libre donnent un beau spectre persistant de ce métalloïde, bien visible encore avec 0^H,0004, même avec une seule jarre. La raie verte ε(5650) visible encore avec 0^H,01014 est la dernière à disparaître.

» Le *phosphore* est bien reconnaissable dans les sels fondus et les phosphures métalliques par son triplet rouge α (6043 à 6026) et ses raies vertes, avec de faibles selfs (0^H,00008), qu'il semble supporter mieux que le soufre, tout en ayant à peu près les mêmes limites de disparition.

» L'introduction dans le circuit de faibles self-inductions croissantes, faciles à préparer soi-même, permet donc de simplifier les spectres de dissociation, en éliminant d'abord celui de l'air puis, successivement, ceux de différents métalloïdes, ce qui me paraît être avantageux dans les recherches de chimie analytique. J'espère pouvoir donner prochainement les résultats obtenus avec les autres métalloïdes. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur la loi de Maxwell $n^2 = K$ pour quelques composés contenant de l'azote*. Note de M. **Edm. van Aubel**, présentée par M. Lippmann.

« Il paraît utile de faire connaître les exceptions à l'importante loi de Maxwell $n^2 = K$, qui établit une relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique, afin de pouvoir déterminer les raisons pour lesquelles plusieurs substances ne satisfont pas à cette formule [1]. Je me suis proposé d'examiner à ce point de vue quelques liquides organiques renfermant de l'azote.

» Herman Schlundt [2] a mesuré les constantes diélectriques de plusieurs liquides purs, par la méthode de Drude. Il a trouvé (*loco citato*,

---

(1) A. Batschinski, *Ueber das Maxwell'sche Gesetz $n^2 = K$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper* (Communication préliminaire). (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. XXXVIII, 1901, p. 119-121.)

(2) *Journal of physical Chemistry*, vol. V, 1901, p. 503.

page 516) que, dans les séries homologues, les constantes diélectriques diminuent lorsque le poids moléculaire augmente. Aucune exception à cette règle n'a été trouvée parmi les substances étudiées. Les amines primaires ont des constantes diélectriques plus élevées que les amines secondaires correspondantes, et celles-ci donnent lieu à des valeurs plus grandes que les amines tertiaires. Ainsi l'on a :

Éthylamine............	constante diélectrique	: 6,17
Diéthylamine..........	»	: 3,58
Triméthylamine........	»	: 2,95

» Montrons tout d'abord que le contraire s'observe pour les indices de réfraction.

Substances.	Indices de réfraction (*Tables de* H. Dufet, 1er fascicule).
Diéthylamine...........	pour la raie D et à 17°,6 : 1,38730
Triéthylamine..........	» D et à 20 : 1,40032
Propylamine...........	» D et à 16,6 : 1,39006
Dipropylamine.........	» D et à 19,5 : 1,40455
Tripropylamine.........	» D et à 19,4 : 1,41756

» Les Tableaux suivants établissent que la loi de Maxwell $n^2 = K$ n'est pas vérifiée pour les liquides considérés qui renferment de l'azote.

1. *Combinaisons nitrées.*

	Indices de réfraction (R. Loewenherz, *Zeitschrift für physik. Chemie*, vol. VI, 1890, p. 558).	Constantes diélectriques (Herman Schlundt, *loco citato*, p. 511).
Nitrométhane................	pour la raie D et à 20° : 1,3817	40,4 à 19°
Nitroéthane..................	» D et à 20 : 1,3920	29,5 à 18

2. *Nitrates.*

	Indices de réfraction (R. Loewenherz, *loco citato*, p. 556).	Constantes diélectriques (H. Schlundt, *loco citato*, p. 511).
Nitrate d'éthyle.............	pour la raie D et à 20° : 1,3859	18,3 à 18°
Nitrate de propyle normal....	» D et à 20 : 1,3972	13,9 à 18
Nitrate d'isobutyle...........	» D et à 20 : 1,4028	11,7 à 19

3. *Amines.*

	Indices de réfraction (H. Dufet, *Tables*).	Constantes diélectriques (H. Schlundt, *loco citato*, p. 508).
Diéthylamine...............	pour la raie D et à 17°,6 : 1,38730	3,58 à 21°
Dipropylamine.............	» D et à 19,5 : 1,40455	2,90 à 22

4. *Nitriles.*

	Indices de réfraction (H. Dufet, *Tables*).	Constantes diélectriques (H. Schlundt, *Journal of physical Chemistry*, vol. V, 1901, p. 165).
Acétonitrile	pour la raie D et à 16°,5 : 1,34596	36,4 à 21°
Propionitrile	» D et à 14,6 : 1,36888	26,5 à 22
Valéronitrile (iso)	» D et à 18 : 1,3917	» »
Capronitrile (iso)	» D et à 18 : 1,4087	15,5 à 22

» Ainsi, pour les substances examinées dans ces quatre catégories de composés, la constante diélectrique diminue quand le poids moléculaire s'élève, tandis que l'indice de réfraction augmente dans ces conditions. »

CHIMIE. — *Glucose et carbonates de cérium. Sur un nouveau mécanisme d'oxydation provoquée.* Note de M. **André Job**, présentée par M. Troost.

« J'ai analysé avec détails le mécanisme de l'oxydation spontanée du carbonate céreux dissous en liqueur alcaline, et j'ai montré l'intérêt que présente ce composé comme générateur d'oxygène actif. Le carbonate de peroxyde, auquel il donne naissance à froid par le simple contact de l'air, est un oxydant capable de fournir de l'eau oxygénée quand on le dissout dans les acides (1). Tout récemment, M. Baur (2) vient de faire une application de ces propriétés : en agitant à l'air la solution alcaline de carbonate céreux additionnée d'arsénite de potassium, il a provoqué l'oxydation de celui-ci, et vérifié que la quantité totale d'oxygène fixée correspond bien à la formation primaire du peroxyde. Je poursuis moi-même l'étude de ces oxydations provoquées, et j'avais observé le cas cité par M. Baur; j'en ai aussi observé d'autres dont l'intérêt est tout différent, et la publication de son travail m'engage à décrire dès maintenant quelques-unes de mes expériences.

» Les sels céreux sont incolores, les sels cériques sont jaunes, les sels percériques sont rouges. Grâce à ces colorations diverses qui illustrent le phénomène et par un choix convenable de concentrations, on peut aisément rendre visible le rôle du sel céreux comme véhicule d'oxygène.

(1) *Thèse* présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1899, et *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XX, 1900, p. 207.

(2) *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXX, p. 251.

» On prend deux flacons semblables, A et B, d'environ 200^{cm^3}. Dans chacun d'eux on verse successivement 50^{cm^3} d'une solution concentrée de carbonate de potassium, puis 5^{cm^3} d'une solution de nitrate céreux contenant environ 10^g de cérium par litre. On verse ensuite en A 20^{cm^3} d'une solution étendue de carbonate de potassium contenant environ 10^g d'acide arsénieux par litre, et en B le même volume d'une solution étendue de carbonate de potassium pur. On agite ensemble les deux flacons. Dans le flacon B, qui n'a pas reçu d'arsénite, on voit se développer rapidement une coloration rouge orangé. Dans le flacon A, au contraire, elle n'apparaît que faiblement. On interrompt l'agitation. La coloration rouge persiste en B, tandis qu'en A on la voit rétrograder en quelques minutes pour faire place à une franche coloration jaune. On constate ainsi dans les deux liqueurs la formation primaire du sel peroxydé. Mais dans l'une le sel percérique oxyde rapidement l'arsénite et atteint l'état cérique dont la couleur apparaît seule dès que l'agitation a cessé. Dans l'autre, le sel percérique n'oxyde que très lentement le sel céreux en excès et la coloration rouge persiste pendant plusieurs heures (¹).

» L'oxydation de l'arsénite de potassium provoquée ainsi par le carbonate céreux est forcément limitée, puisqu'elle entraîne la transformation du sel céreux en sel cérique incapable de fixer l'oxygène de l'air. On peut aussi, à l'aide du carbonate céreux, provoquer des oxydations illimitées, et j'en ai trouvé un exemple très net dans le cas du glucose. Si l'on prépare à froid une solution concentrée de glucose pur et d'un poids égal de carbonate de potassium, on constate qu'elle réduit les liqueurs percériques à la température ordinaire. La réduction est beaucoup plus lente qu'avec l'arsénite de potassium, mais elle est plus profonde. La liqueur percérique rouge est complètement décolorée et ramenée à l'état de sel céreux. La solution de glucose avant l'addition du sel de cérium ne pouvait pas (ou ne pouvait qu'avec une extrême lenteur) fixer l'oxygène de l'air. Mais à présent le sel céreux va servir d'intermédiaire, passer de nouveau à l'état peroxydé, céder son oxygène au glucose et, sans cesse régénéré par lui, continuer indéfiniment son œuvre oxydante. C'est ce qu'on observe en effet. La solution, agitée à l'air, rougit; puis, abandonnée à elle-même, elle se décolore jusqu'à ce qu'une nouvelle agitation la colore à nouveau. Si on la laisse au repos, elle reste incolore dans sa masse, mais la surface de contact avec l'air prend une coloration rouge qui manifeste l'activité

(¹) M. Baur, ne s'étant pas préoccupé de la démonstration qualitative du mécanisme, s'est placé dans des conditions très différentes; il prend un grand excès d'acide arsénieux qui, réduisant instantanément le peroxyde, ne doit pas laisser apparaître la coloration rouge.

de la liqueur. Ainsi le carbonate céreux fonctionne à l'égard du glucose comme une véritable oxydase.

» On peut maintenant, en variant les conditions de l'expérience, observer un phénomène nouveau. Si l'on prépare une liqueur alcaline *cérique* (en dissolvant le nitrate cérique ammoniacal dans une solution concentrée de carbonate de potassium), on constate qu'elle est incapable de s'oxyder à l'air. Ajoutons-y du glucose : la solution cérique est elle-même décolorée et réduite. Par suite, elle a acquis la propriété de fixer l'oxygène, et, si on l'agite à l'air, elle devient rouge. Donc, *c'est le glucose qui provoque, ici, la peroxydation du sel de cérium.*

» Ainsi nous avons deux corps, carbonate cérique et glucose, qui, séparés, ne s'oxydent ni l'un ni l'autre, et qui, mélangés, s'oxydent tous les deux. L'action du sel céreux sur le glucose rentre dans la catégorie des phénomènes ordinairement observés. Mais l'influence oxydante du glucose sur le sel cérique constitue un mécanisme nouveau d'oxydation provoquée.

» On voit, de plus, que le carbonate cérique, qui seul ne peut engendrer d'oxygène actif, acquiert cette propriété dès qu'il est additionné de glucose, et peut alors provoquer l'oxydation de l'arsénite de potassium. Le glucose aura, de la sorte, déterminé une *oxydation provoquée induite.*

» Ces faits apportent une confirmation nouvelle à la théorie exposée ici même par M. Bach (1) sur le rôle des peroxydes dans les oxydations lentes. Mais ils montrent qu'il serait imprudent de rapporter tous ces phénomènes à un même type de réaction, et que le peroxyde n'y est pas toujours le seul intermédiaire nécessaire. Aussi serait-il intéressant de grouper d'autres faits analogues. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages du cadmium avec le baryum et le calcium.* Note de M. **Henri Gautier**, présentée par M. Moissan.

« Au cours d'un Travail ayant pour but l'étude du strontium et d'un certain nombre de ses dérivés, j'ai été amené à préparer des alliages du cadmium avec le strontium. Dans une Note précédente (2) j'en décrivais les principales propriétés et je montrais que, si le strontium ne pouvait y

(1) Voir aussi *Moniteur de Quesneville,* 1897.

(2) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, p. 105.

être séparé complètement du cadmium par distillation dans le vide en raison de la volatilité notable du premier, on pouvait cependant utiliser ces alliages à la préparation, à l'état de pureté, de certains dérivés du strontium, en particulier de son hydrure, qui n'avait pas encore été obtenu.

» La formation de cet hydrure à partir des alliages en question présente certaines particularités sur lesquelles je reviendrai prochainement; mais cependant, dans leur ensemble, les propriétés de cet hydrure se rapprochent de celles de l'hydrure de calcium, si bien étudié par M. Moissan. Au contraire, les conditions de sa formation semblent l'éloigner de l'hydrure de baryum de M. Guntz ([1]), puisque l'hydrure de strontium s'obtient facilement par vers 650° en partant de l'alliage strontium-cadmium, tandis qu'il faut chauffer vers 1400° pour obtenir l'hydrure de baryum au moyen de l'amalgame de baryum. *A priori*, il est difficile d'admettre que ce soit la présence du cadmium dans un cas, du mercure dans l'autre, qui détermine une aussi grande différence dans la faculté d'absorption de l'hydrogène par deux métaux ayant des propriétés que l'on admet généralement devoir être très voisines.

» C'est cette divergence qui m'a amené à étudier comparativement les conditions de formation et de décomposition des hydrures alcalino-terreux. Ne pouvant former ces hydrures à partir des métaux libres, puisque, seul parmi eux, le calcium est connu à l'état de pureté, j'ai dû m'adresser à des alliages de ces métaux avec un métal facilement volatil, tel que le mercure ou le cadmium. Les alliages des métaux alcalino-terreux avec le cadmium étant plus faciles à obtenir purs et plus concentrés que les amalgames correspondants, ce sont eux que j'ai utilisés de préférence.

» J'ai déjà décrit la préparation et les propriétés de l'alliage cadmium-strontium. Ceux du baryum et du calcium peuvent être obtenus d'une manière analogue.

» On place, dans un creuset en fer à couvercle vissé, un mélange de 100g de cadmium, 50g de sodium et 225g d'iodure de baryum ou 175g d'iodure de calcium parfaitement secs, puis on chauffe au rouge cerise pendant deux heures environ. Dans les deux cas, on trouve au fond du creuset les alliages formant une couche parfaitement fondue surmontée d'une certaine quantité de sodium inaltéré et d'iodure de sodium.

» La teneur en métal alcalino-terreux des alliages ainsi obtenus est en moyenne de 16 à 18 pour 100. Ceux-ci peuvent être facilement enrichis par distillation dans le vide à une température assez basse pour que l'on puisse opérer dans un tube de verre. En chauffant ainsi ces alliages à la température la plus élevée que puisse supporter le

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 963.

verre de Bohême sans fondre, on peut amener ces alliages, en une journée, à des teneurs de 40 à 44 pour 100 de métal alcalino-terreux.

» Pour le baryum, cette teneur de 45 pour 100 semble pratiquement ne pouvoir être dépassée, car, pour aller plus loin, il faudrait chauffer à une température plus élevée et le baryum devient alors trop volatil. Au contraire, l'expérience prouve que, dans les mêmes conditions, le calcium est beaucoup moins volatil que le strontium et le baryum, et, en opérant dans un tube de porcelaine, à une température de 800°, nous avons pu amener l'alliage cadmium-calcium à une teneur de 55 pour 100.

» Les alliages du cadmium avec le calcium et le baryum, et surtout ce dernier, sont beaucoup plus cassants que ceux du strontium et ne sont pas susceptibles de prendre par la lime un aussi beau poli que ceux-ci. Vis-à-vis des différents corps simples et composés, les alliages de baryum et de calcium se comportent d'une manière tout à fait comparable.

» Les alliages riches sont décomposés par l'eau avec énergie en laissant un dépôt grisâtre, mélange de cadmium pulvérulent et d'oxyde alcalino-terreux.

» Le brome liquide, même légèrement chauffé, est sans action apparente, mais sa vapeur, de même que le chlore, attaque ces alliages sous l'influence d'une légère élévation de température, et la transformation en bromures et chlorures est alors excessivement violente. L'iode réagit d'une manière analogue bien au-dessous du rouge.

» Chauffés à l'air, ces alliages brûlent lentement; dans l'oxygène pur la combustion devient très vive.

» Au contact du soufre fondu et bien avant l'ébullition, il y a formation de sulfures alcalino-terreux et de sulfure jaune de cadmium; la réaction est très vive et accompagnée d'incandescence.

» Quant à l'hydrogène et à l'azote, ils donnent naissance à des hydrures et azotures alcalino-terreux dans des conditions que nous nous proposons de préciser ultérieurement. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un oxycarbure de cérium.* Note de M. **Jean Sterba**, présentée par M. H. Moissan.

« L'action du carbone sur l'oxyde de cérium à la température de l'arc électrique a été étudiée tout d'abord par M. Petterson (1), qui a indiqué l'existence d'un carbure de cérium défini ayant pour formule CeC^2. Plus tard M. H. Moissan (2) nous a fourni des études très intéressantes sur les propriétés de ce carbure, et a décrit sa méthode de préparation. Dans ce Mémoire, il nous a indiqué la réaction de l'eau sur ce carbure, et

(1) Petterson, *Supplément des Comptes rendus de l'Académie royale suédoise*, t. II, 2e série, n° 1, 1895.

(2) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 357-362.

l'analyse des produits obtenus. Il a trouvé que les carbures d'hydrogène dégagés par l'action de l'eau sur le carbure de cérium sont formés par un mélange de carbures gazeux, liquides et solides, et que les carbures liquides renferment des carbures saturés et non saturés. Dans son Mémoire, M. Moissan a supposé que l'oxyde de cérium pourrait présenter des variétés allotropiques, dont une fournit par décomposition par l'eau des carbures d'hydrogène saturés, l'autre des carbures d'hydrogène non saturés. Nous avons alors repris des recherches sur le carbure de cérium dans lesquelles nous avons supposé l'existence de plusieurs carbures, dont un donnait par décomposition des carbures d'hydrogène saturés, l'autre des carbures non saturés. Les résultats obtenus n'ont pas vérifié ces prévisions; néanmoins nous avons obtenu un corps nouveau, bien défini et parfaitement cristallisé. Nous avons changé non seulement les proportions de carbone et d'oxyde de cérium, mais aussi la variété de carbone employé, la température et le mode de préparation.

» Plusieurs dizaines d'expériences nous ont fourni un corps ayant pour formule $CeC^2, 2CeO^2$, c'est-à-dire un oxycarbure.

» *Préparation.* — L'oxyde de cérium parfaitement pur, obtenu par le procédé décrit précédemment ([1]), était très intimement mélangé avec du noir de fumée soigneusement calciné dans la proportion de 172^g,2 d'oxyde et 22^g de noir de fumée. Cette proportion est inférieure à celle exigée pour la réduction totale de l'oxyde. Le mélange placé dans une nacelle de charbon était chauffé au four électrique à tube de M. Moissan, avec un courant de 600 ampères et 120 volts. Après 1 minute de chauffe, la fusion est déjà complète. La matière est recouverte de graphite et d'une couche légère d'oxyde. On sépare alors mécaniquement les impuretés et l'on traite la masse concassée par l'eau glacée qui décompose le carbure. On élimine par lévigation le graphite et l'hydroxyde de cérium. Après lavage à l'alcool et à l'éther, on sèche à 40°-50°C. La matière se présente alors en cristaux tabulaires de 1^{mm} à 2^{mm} d'une couleur brun métallique. Vus au microscope ils sont transparents, avec une couleur rouge brun. L'analyse qualitative nous a montré la présence des corps suivants : cérium, carbone, traces de fer et d'azote. L'analyse quantitative du cérium a été effectuée par simple calcination, le carbone a été dosé par combustion. L'azote a été dosé en chauffant 3^g de matière bien pulvérisée et mélangée avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'acide carbonique. Nous avons obtenu seulement

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 221.

$0^g,5$ d'azote. Les chiffres ci-dessous ont été obtenus avec des échantillons provenant de diverses préparations :

	1.	2.	3.	4.	5.	Théorie pour $CeC^2, 2CeO^2$.
C........	4,63	4,53	4,50	4,77	4,80	4,71
Ce.......	82,49	82,50	82,55	82,60	82,78	82,69

Poids atomique $Ce^{III} = 140,2$............ $O = 12,58$

» La densité prise dans la benzine à 17° C. est de 4,8.

» *Propriétés.* — Cet oxycarbure est stable à l'air; il ne change pas d'aspect, même après plusieurs semaines. L'eau, à la température ordinaire, ne réagit que très lentement; l'eau chaude le décompose partiellement en dégageant des carbures d'hydrogène. Les acides étendus et concentrés chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique attaquent immédiatement cet oxycarbure : il se dégage des carbures d'hydrogène; une partie du cérium se dissout, l'autre se dépose et forme de l'oxyde CeO^2, qui, par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, dégage de l'iode. Nous avons voulu utiliser la décomposition par l'acide chlorhydrique pour doser le cérium combiné et non combiné, mais sans aucun résultat. L'acide fluorhydrique ne réagit que très peu. Les acides organiques : acétique, oxalique, tartrique, citrique sont sans action à froid; à chaud, ils réagissent comme l'eau bouillante. La potasse fondue réagit assez vivement; il se dégage des carbures d'hydrogène, et l'oxyde de cérium se dépose. Pour analyser les gaz obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons placé une certaine quantité de cristaux dans une éprouvette sur le mercure, et nous avons traité par l'acide chlorhydrique étendu. Après deux jours, la décomposition était complète; nous avons séparé le gaz du liquide et nous avons traité par la potasse pour enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique. Le gaz a été parfaitement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal; par conséquent, il était composé seulement de carbures non saturés. Une autre portion d'oxycarbure a été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, et évaporée doucement au bain-marie. Le résidu, traité par l'éther pur et sec, a laissé par évaporation un résidu qui nous a donné les réactions des carbures d'hydrogène non saturés.

» L'oxycarbure de cérium chauffé à l'air brûle avec une légère incandescence, et le résidu est formé d'oxyde cérique. L'oxygène ne réagit pas à la température ordinaire; mais, au-dessus du rouge, la combustion a lieu.



Il faut opérer sur un produit bien divisé. Le fluor ne réagit pas à froid;

mais, à la température de 150°, l'attaque a lieu avec incandescence. Le résidu est du fluorure céreux mélangé d'oxyde cérique. Le chlore sec réagit seulement au rouge et transforme la matière en chlorure céreux et bioxyde. Le brome et l'iode se comportent de la même manière. L'acide chlorhydrique gazeux et sec ne réagit qu'au rouge et donne lieu à une transformation partielle en chlorure avec incandescence. Il en est de même pour les acides bromhydrique et iodhydrique. Le soufre réagit à sa température d'ébullition avec production partielle de sulfure. L'hydrogène sulfuré donne lieu à une réaction semblable au rouge sombre. L'oxycarbure chauffé au four électrique fond, puis attaque la nacelle et fournit le carbure CeC^2 décrit par M. Moissan.

» *En résumé :* 1° Nous avons obtenu un oxycarbure bien défini et parfaitement cristallisé, de formule $CeC^2, 2CeO^2$, qui se forme toujours au commencement de la réduction de l'oxyde par le carbone;

» 2° Cet oxycarbure est relativement stable dans l'eau et à l'air et donne, par décomposition par les acides seulement, des carbures d'hydrogène non saturés;

» 3° On n'obtient pas d'autre carbure au four électrique que CeC^2 et l'oxycarbure de la formule $CeC^2, 2CeO^2$. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'anhydride arsénique et ses hydrates.* Note de M. V. Auger, présentée par M. H. Moissan.

« L'anhydride arsénique et ses hydrates ont été étudiés par Bucholz (1), Kopp (2), Gauther (3) et Joly (4). J'ai repris cette étude à la suite de mes recherches sur les glycéroarséniates, ayant remarqué que l'acide arsénique se déshydrate beaucoup plus facilement que ne l'indique Kopp. De plus, le travail assez récent de Joly est en contradiction avec les données de Kopp.

» En effet, d'après ce dernier, l'acide $(AsO^4H^3)^2H^2O$ se déshydrate au bain-marie en fournissant AsO^4H^3. Celui-ci, chauffé à 140°-180°, donne le

(1) *Scherer's Journ.*, t. IX, p. 397.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVIII, p. 106.
(3) *Liebig's Ann.*, t. CXI, p. 159.
(4) *Comptes rendus*, t. CI, p. 1262.

pyrohydrate $As^2O^7H^4$, qui, à 206°, se transforme en métahydrate AsO^3H, fournissant au rouge sombre l'anhydride As^2O^5.

» D'autre part, Joly a constaté que, à 110°, une solution d'acide arsénique se transforme en hydrate $AsO^5\frac{3HO}{2}$ ou $As^4O^{13}H^6$, bien moins hydraté, on le voit, que l'acide normal ou même le pyrohydrate. Il m'a semblé nécessaire de reprendre les travaux de ces deux chimistes.

» Voici les expériences que j'ai faites à ce sujet :

» Une solution d'acide arsénique laissée à l'étuve pendant 3 jours à 63° fournit l'hydrate $As^4O^{13}H^6$.

» *Exemple :* 2g,997 de $(AsO^4H^3)^2H^2O$ perdent 14,3 pour 100 H^2O. Calculé pour $As^4O^{13}H^6$: 14,8 pour 100.

» Comme contrôle, la transformation en anhydride fournit 2g, 290 As^2O^5. Calculé : 2g, 30.

» Cet hydrate peut être chauffé, sans altération, jusqu'à 163°-164°. A 175°, il perd régulièrement de l'eau et se transforme rapidement en anhydride.

» *Exemple :* 3g,184 $As^4O^{13}H^6$, chauffés 12 heures à 175°, ont fourni 2g,860. Perte en eau : trouvée, 10,16 pour 100; calculée, 10,58 pour 100.

» On voit qu'il reste encore un peu d'eau dans le produit, qui est totalement déshydraté à 180°. Si l'on opère à 166°-168°, la perte en eau, après 3 jours, est de 7,6 pour 100; calculée pour l'acide métarsénique : 3,5 pour 100. On voit qu'à la température où l'hydrate $As^4O^{13}H^6$ commence à perdre de l'eau, il subit une perte bien plus considérable que celle qui correspond à la formation de AsO^3H; il est probable que, au bout d'un temps suffisamment long, la transformation en As^2O^5 serait totale.

» Joly a constaté que l'hydrate $(AsO^4H^3)^2H^2O$, mis en surfusion, laissait déposer à froid une poudre cristalline blanche et que la liqueur surnageante avait la composition AsO^4H^3, H^2O. Il en a conclu que le précipité était l'hydrate AsO^3H. Il n'en est rien : le produit formé n'est autre chose que l'hydrate $As^4O^{13}H^6$. La preuve absolue en est difficile à faire, car le produit formé ne peut pas être séché à l'étuve ou au dessiccateur sous peine de le déshydrater. J'ai dû me contenter de l'essorer sur une plaque poreuse. Naturellement, il reste encore une certaine quantité d'eau mère, ce qui, à l'analyse, fournit un excès d'eau. Malgré cela, les résultats sont assez concluants : Ex. : 2g,078 du précipité ont fourni 1g,842 d'anhydride. Perte en eau : 10,87 pour 100; calculé pour AsO^4H^3 : 19,01; pour $As^2O^7H^4$: 13,53; pour $As^4O^{13}H^6$: 10,58.

» Ainsi se trouve expliqué le fait, constaté par Joly, que ce produit ne provoque pas la cristallisation de l'hydrate PO^4H^3, qui devrait être isomorphe avec AsO^4H^3.

» Enfin, j'ai constaté que l'anhydride arsénique fondu n'existe pas à l'état pur. Bien avant sa fusion, il perd de l'oxygène et donne As^2O^3. Le produit fondu contient au moins 50 pour 100 de ce dernier. J'ai pris la densité de l'anhydride arsénique, et obtenu des nombres différant sensiblement de ceux qui sont fournis par Bergmann, Herapath et Karsten. Ces chimistes ont opéré avec un produit fortement souillé de As^2O^3 et indiqué $D = 3,4$ à $3,7$. En opérant avec As^2O^5 pur on obtient $D = 4,3$.

» D'après tout ce qui précède on doit conclure que :

» Les seuls hydrates connus sont $(AsO^4H^3)^2H^2O$ et $As^4O^{13}H^6$. Les hydrates AsO^4H^3, $As^2O^7H^4$ et AsO^3H décrits par Kopp n'ont pas pu être obtenus.

» L'anhydride arsénique se forme vers 180°; il est stable même à 400°, se décompose au rouge sombre et ne peut être obtenu à l'état fondu. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés des chloro-, bromo- et iodosulfobismuthites de plomb.* Note de M. **Fernand Ducatte**, présentée par M. H. Moissan.

« En 1897 et 1898 M. Hermann Sommerlad (1) a réussi à préparer certains sulfoarsénites et sulfoantimonites existant dans la nature, en faisant agir un chlorure métallique sur les sulfures d'arsenic ou d'antimoine.

» Nous basant sur les analogies chimiques de l'arsenic et de l'antimoine avec le bismuth, nous avons cherché à appliquer la même réaction pour reproduire les minéraux sulfurés naturels de ce dernier métal.

» Nos recherches nous ont permis de constater que, quel que soit le temps de chauffe du mélange employé et quelle que soit la température, il est impossible d'éliminer complètement le chlore; par contre, nous avons réussi à obtenir des combinaisons parfaitement cristallisées des sulfobismuthites avec les chloro-, bromo- et iodosulfures de bismuth. L'objet de la présente Note est d'étudier ces corps (2).

» *Chlorosulfobismuthite de plomb :* $(PbS, Bi^2S^3, 2BiSCl)$. — Ce produit se forme lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre vert, jusqu'à fusion tranquille et dans un courant d'acide carbonique, un mélange intime à parties égales de chlorure de plomb et de sulfure de bismuth Bi^2S^3. Après refroidissement on trouve, au milieu de culots d'aspect cristallin, des géodes tapissées de cristaux brillants, parfaitement isolés, faciles à détacher de la masse.

» Ces cristaux sont aciculaires, gris d'acier, pouvant atteindre 5^{mm} de long.

---

(1) *Zeitschrift für anorganische Chemie,* t. XV, 1897 et t. XVIII, 1898.

(2) Nous ferons observer que M. Sommerlad lui-même avait remarqué que ses produits renfermaient encore, dans la plupart des cas, une certaine quantité de chlore qu'il lui était impossible d'enlever complètement, mais il ne paraît pas, cependant, s'être rendu compte de la formation de produits intermédiaires chlorosulfurés cristallisés, bien définis.

Leur poudre est gris foncé. Ils sont insolubles dans l'eau froide et leur densité est de 6,42.

» Ils sont inaltérables à l'air à la température ordinaire. Ils fondent au rouge sombre et s'oxydent en donnant de l'acide sulfureux, du chlorure de bismuth et des oxydes de plomb et de bismuth. Maintenus pendant quelque temps dans l'eau à l'ébullition, ils se décomposent partiellement en cédant à ce liquide du chlorure de plomb.

» Sous l'action des acides minéraux, même dilués, ils se décomposent facilement avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

» *Bromosulfobismuthite de plomb:* ($PbS, Bi^2S^3, 2\,BiSBr$). — Ce corps s'obtient absolument dans les mêmes conditions que le précédent en remplaçant le chlorure de plomb par le bromure.

» Il se présente en cristaux aciculaires, gris d'acier, rappelant le produit précédent; ces aiguilles sont cependant plus fines encore que celle du composé chloré; elles atteignent jusqu'à 5^{mm} de longueur environ. Leur poudre est gris foncé; elles sont insolubles dans l'eau à froid. Leur densité est de 6,50.

» A la température ordinaire, l'air est sans action et au rouge sombre ce produit fond et s'oxyde pour donner de l'acide sulfureux, du bromure de bismuth et des oxydes de bismuth et de plomb.

» Comme le chlorosulfobismuthite correspondant, ce corps, traité un certain temps par l'eau, à l'ébullition, se décompose partiellement en abandonnant à ce liquide du bromure de plomb.

» Sous l'action des acides minéraux dilués, il se décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

» *Iodosulfobismuthite de plomb :* ($PbS, Bi^2S^3, 2BiSI$). — Il s'obtient comme les précédents.

» Il se présente en aiguilles extrêmement fines, tapissant l'intérieur des géodes en leur donnant un aspect velouté d'un gris souris. Ces aiguilles peuvent atteindre 3^{mm} à 4^{mm} de long. Elles sont insolubles dans l'eau froide et fusibles au rouge sombre. Leur densité est de 6,59.

» Elles sont inaltérables à l'air à la température ordinaire, mais, comme les produits précédents, oxydables au rouge sombre en donnant de l'acide sulfureux, de l'iodure de bismuth et des oxydes de plomb et de bismuth.

» Maintenues dans l'eau à l'ébullition pendant un certain temps, elles se décomposent partiellement en abandonnant de l'oxyde de plomb.

» Elles se décomposent sous l'action des acides minéraux dilués, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

» Les formules que nous donnons de ces différents corps ont été confirmées par la préparation que nous en avons faite en combinant directement les chloro-, bromo- et iodosulfure de bismuth avec un mélange en proportions convenables de sulfure de plomb et de sulfure de bismuth. Les produits obtenus par simple fusion, dans ces conditions, sont plus beaux et le rendement est plus considérable que par la méthode décrite précédemment.

» *Conclusions.* — En résumé, la présence de l'élément halogène dans les produits obtenus par l'action des chlorure, bromure ou iodure de plomb sur le sulfure de bismuth n'est pas exceptionnelle; elle est au contraire la règle et la proportion de cet élément est déterminée par la formule générale $PbS, Bi^2S^3, 2BiSX$ dans laquelle X peut représenter Cl, Br ou I. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'éther pyruvylpyruvique.* Note de M. **L.-J. Simon**, présentée par M. H. Moissan.

« I. Malgré l'intérêt qui s'attacherait à sa découverte, on ne connaît pas encore l'éther pyruvylpyruvique $CH^3 - CO - CO - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5$.

» Cependant, dans l'action de l'aniline sur le pyruvate d'éthyle ([1]), j'ai isolé une combinaison

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\substack{\| \\ Az - C^6H^5}}{C} - CO - CH^2 - \underset{\substack{\| \\ Az - C^6H^5}}{C} - CO^2C^2H^5 \end{array} \qquad \text{(éther A)}$$

qu'il est légitime de considérer comme le produit de condensation de cet éther tricétonique avec deux molécules d'aniline.

» En remplaçant le pyruvate d'éthyle par un autre éther pyruvique et, d'autre part, en utilisant la paratoluidine au lieu d'aniline, j'ai obtenu toute une série de combinaisons analogues à la précédente, et c'est par leur comparaison que j'ai été amené à proposer la formule de constitution précédente.

» Le problème qui se pose, dès lors, est d'enlever à l'éther A ses deux groupes phénylíminés AzC^6H^5 en les remplaçant par deux atomes d'oxygène; je n'ai résolu ce problème que partiellement, c'est-à-dire pour l'un des deux groupes AzC^6H^5. Je me propose d'indiquer dans cette Note la préparation et quelques-unes des propriétés de l'éther $\alpha\gamma$-dicétonique qui résulte de cette transformation

$$CH^3 - \underset{\substack{\| \\ Az - C^6H^5.}}{C} - CO - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5 \qquad \text{(éther B)}$$

» II. Cette substitution peut être réalisée de plusieurs manières et en particulier très facilement au moyen de l'acide sulfurique pur à 66° B.

([1]) *Comptes rendus*, 1894, p. 1343, et *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IX, 1896, p. 483.

» Si l'on projette peu à peu dans l'acide sulfurique (10 parties) l'éther A (1 partie) celui-ci se dissout graduellement par l'agitation en communiquant au liquide acide *une coloration rouge cerise foncé* sans élever notablement sa température. Quand la dissolution est effectuée, on projette le liquide coloré sur de la glace; il se décolore en passant par une série de teintes : violet, rose, etc., en même temps qu'il se précipite un solide blanc.

» On filtre, on lave à l'eau puis à l'alcool froid et l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

» Le corps ainsi obtenu a bien la composition de l'éther B : les données analytiques et cryoscopiques (acide acétique) concordent parfaitement avec la formule indiquée.

» L'éther B est un corps blanc, très bien cristallisé, fondant sans décomposition à 139°-140°, c'est-à-dire quelques degrés plus bas que l'éther A (146°). Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid d'où il est reprécipité par l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans les solvants organiques froids, très soluble dans la pyridine. L'acide acétique le dissout assez bien pour permettre de faire une détermination cryoscopique et l'abandonne par évaporation en très jolis cristaux brillants prismatiques. Cet éther est insoluble dans les acides minéraux étendus et froids, soluble *sans altération* dans les acides concentrés; il est soluble dans les alcalis, les carbonates alcalins et l'ammoniaque.

» *Action de la potasse.* — 1° La potasse aqueuse étendue est sans aucune action sur l'éther A, même à l'ébullition; au contraire, l'éther B s'y dissout facilement. Par addition d'un acide minéral, l'éther B se reprécipite sans altération; il se comporte donc comme un acide. Bien plus, si l'on emploie une quantité connue de potasse titrée et qu'on opère l'addition d'acide en présence de phtaléine, l'éther B se comporte, au point de vue du virage, comme un acide faible : le virage correspond à la formation d'un dérivé monopotassé de l'éther B.

» 2° Si l'on prolonge le contact de l'alcali aqueux ou si l'on porte à l'ébullition la solution aqueuse du dérivé potassé, il subit une transformation particulière sur laquelle je reviendrai plus tard; la liqueur prend une coloration rouge foncé, et par acidification on obtient un solide blanc jaunâtre soluble dans l'alcali avec la teinte rouge primitive.

» 3° Si l'on dissout l'éther B dans un excès d'alcali et que l'on porte quelques minutes à l'ébullition, l'éther est saponifié et, si l'on projette dans un acide étendu, l'acide correspondant se précipite.

» L'acide dicétonique $CH^3 - C(AzC^6H^5) - CO - CH^2 - CO - CO^2H$ est un corps blanc cristallin se décomposant vers 132°-133° avec dégagement gazeux, insoluble

dans l'eau mais soluble dans l'alcool. On peut le titrer en présence de phtaléine. Son sel de potassium donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc grenu sans réduction immédiate à froid, avec production d'un miroir métallique à chaud.

» L'hydrazone de cet acide s'obtient très facilement et cristallise très bien dans les solvants organiques, dans l'alcool chaud, par exemple; elle se décompose vers 145°.

» III. J'ai soumis à l'action de l'acide sulfurique pur à 66° B. les dérivés analogues à l'éther A, différant de celui-ci soit par le radical alcoolique, soit par le radical phényliminé, et j'ai observé les apparences suivantes :

» L'éther

$$CH^3 - C(Az.C^6H^4.CH^3) - CO - CH^2 - C(Az.C^6H^4.CH^3) - CO^2C^2H^5,$$

qui ne diffère de l'éther A que par le groupe iminé, se comporte comme lui : il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration de teinte voisine et l'on obtient par précipitation dans l'eau glacée un corps plus fusible (152° au lieu de 194°) et plus soluble dans les solvants que le corps primitif présentant les propriétés de l'éther B, en particulier soluble comme lui dans les alcalis étendus et froids.

» Au contraire, si l'on soumet à la même action les autres éthers (amylique actif, isoamylique, allylique), ils se dissolvent dans l'acide mais sans coloration ou avec une coloration faible et, par précipitation sur la glace, on récupère le produit initial inaltéré.

» Si maintenant on emploie, au lieu d'acide à 66° B., de l'acide sulfurique chargé d'anhydride (25 ou 50 pour 100), tous les éthers se dissolvent avec des colorations voisines d'un rouge plus ou moins violacé; mais, par l'action de l'eau glacée, il ne se précipite plus rien : les produits formés restent dissous dans la liqueur acide; il n'est pas impossible que dans ces conditions l'élimination du radical aromatique ait été plus complète et que le corps formé soit l'éther pyruvylpyruvique encore inconnu. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action mutuelle des chlorures d'acides et du méthanal.* Note de M. **Marcel Descudé**, présentée par M. A. Haller.

« Après avoir établi [1] que, d'une façon tout à fait générale, le chlorure de zinc provoquait presque instantanément la combinaison d'un chlorure d'acide (gras ou aromatique) R — CO Cl, avec le méthanal polymé-

[1] *Comptes rendus*, 24 mars 1902.

risé $(CH^2O)^2$, pour donner naissance au composé $R - COOCH^2Cl$, il importait d'expliquer pourquoi, dans toutes ces réactions, il y avait aussi formation soit du composé $(R - COO)^2CH^2$ dans le cas des chorures monobasiques, soit d'anhydride $\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix} \!\!> O$ dans le cas des chlorures bibasiques, et cela en proportions très notables.

» J'avais d'abord supposé (1) que la présence d'une petite quantité d'eau donnait lieu, en agissant sur le chlorure acide, à une quantité équivalente d'acide libre qui réagissait à son tour sur le composé

$$R - COOCH^2Cl,$$

comme l'indique la formule suivante :

$$(1) \quad R - COOCH^2Cl + R - COOH = HCl + (R - COO)^2CH^2.$$

» Mais le fait suivant suffit à prouver qu'il n'en est pas ainsi.

» J'ai fait réagir sur du chlorure de benzoyle pur du trioxyméthylène que j'ai préparé d'après les indications de MM. Cambier et Brochet (2) et que j'ai desséché avec le plus grand soin. La réaction a été effectuée vers 70° sans perte, et le produit filtré a été abandonné en flacon bouché jusqu'au lendemain, à la température du laboratoire. Au bout de ce temps il s'était formé de très beaux cristaux incolores et transparents de dibenzoate de méthylène. On en obtient en moyenne 40 pour 100. Or, si l'on cherche à effectuer directement la réaction (1), on constate qu'au-dessous de 150° elle ne se produit *pas du tout* et qu'elle ne se réalise que très lentement au-dessus de cette température. Il faut donc en conclure que l'eau n'intervient pas dans la réaction en question.

» Dans une Note antérieure (3), j'avais déjà obtenu, dans cette même réaction, une petite quantité d'un liquide distillant à basse température et que j'ai pu depuis isoler à l'état de pureté. C'est un liquide incolore, très mobile, fumant abondamment à l'air, et dont les propriétés, notamment la densité et la teneur en chlore, sont les mêmes que celles de l'oxyde de méthyle bichloré de Regnault (4),

$$CH^2Cl - O - CH^2Cl.$$

» Comme ce composé, il bout vers 105°, sous la pression ordinaire.

---

(1) *Comptes rendus*, 12 août 1901.
(2) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 607.
(3) *Comptes rendus*, 24 juin 1901.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXI, 1839, p. 396.

» Dès lors, le mécanisme de la réaction se conçoit aisément; on a successivement les trois réactions suivantes :

$$(a)\qquad C^6H^5-COCl+CH^2O=C^6H^5-COOCH^2Cl,$$

$$(b)\qquad \left\{\begin{matrix} C^6H^5-COO & CH^2Cl \\ C^6H^5-CO & OCH^2Cl \end{matrix}\right. = \begin{matrix} C^6H^5-CO \\ C^6H^5-CO \end{matrix}\!\!>O+O<\!\!\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

$$(c)\qquad \left\{\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ C^6H^5-CO \end{matrix}\right.\!\!>O+CH^2O=\begin{matrix} C^6H^5-COO \\ C^6H^5-COO \end{matrix}\!\!>CH^2.$$

» J'ai montré d'ailleurs (¹) que cette dernière réaction se produit aisément si l'on opère, ce qui est le cas, en présence du chlorure de zinc.

» Cette façon d'interpréter les choses, bien légitime d'après ce qui précède, s'accorde parfaitement avec ce qu'on observe dans le cas des chlorures d'acides bibasiques.

» Prenons, par exemple, le chlorure de phtalyle. Si à 1 molécule de chlorure pur on ajoute 2 molécules de méthanal pur et sec et une pincée de chlorure de zinc en poudre, puis qu'on chauffe *avec précaution* au bain-marie, le trioxyméthylène disparaît en quelques instants. Après refroidissement, le tout se prend en une masse de cristaux d'anhydride phtalique. Après avoir essoré à la trompe, on distille dans le vide le liquide filtré et l'on peut ainsi obtenir une certaine quantité d'oxyde de méthyle bichloré. Quant au phtalate de méthylène, on n'en obtient pas trace. La réaction (*c*) n'a donc pas lieu dans ce cas; elle n'est d'ailleurs pas davantage réalisable directement. Les deux réactions (*a*) et (*b*) se produisent donc seules, et l'on a

$$C^6H^4<\!\!\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix}+2CH^2O=C^6H^4<\!\!\begin{matrix} COOCH^2Cl \\ COOCH^2Cl \end{matrix}$$

et

$$C^6H^4<\!\!\begin{matrix} COO & CH^2Cl \\ CO & OCH^2Cl \end{matrix}=C^6H^4<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O+O<\!\!\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}.$$

» Enfin, avec le chlorure d'acétyle il y a également formation de diacétate, facile à isoler, et d'oxyde de méthyle bichloré; mais il est difficile de séparer complètement ce dernier (qui bout à 105°) du chloroacétate (qui passe vers 112°), d'autant plus que les proportions de ces produits secondaires sont bien inférieures à ce qu'elles sont avec les composés correspondants de la série aromatique. Néanmoins, la formation de ce composé n'est pas douteuse, et elle explique pourquoi le chloroacétate ainsi obtenu renferme plus de chlore que ne le comporte sa formule, ainsi que je le signalais récemment (²). »

(¹) *Comptes rendus*, 12 août 1901.
(²) *Comptes rendus*, 24 juin 1901.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aromatiques et les phénols, et leur transformation en colorants azoïques*. Note de MM. **A. Seyewetz** et **Biot**, présentée par M. A. Haller.

» Nous avons reconnu que les amines aromatiques peuvent donner, avec le tétrazoditolylsulfite de sodium, des combinaisons non colorantes transformables en colorants azoïques, par l'action de la lumière ou par ébullition prolongée avec l'alcool. Nous avons élucidé la théorie de cette transformation.

» *Combinaison avec l'aniline et les toluidines*. — En mélangeant des solutions aqueuses, saturées à froid, de tétrazotolylsulfite de sodium et de chlorhydrate d'aniline ou de paratoluidine, il se précipite une matière pulvérulente jaune, cristallisant dans l'eau alcoolique au tiers, en paillettes brillantes. Avec l'orthotoluidine, le précipité cristallise en aiguilles rouges.

» Ces diverses substances se décomposent sans fondre vers 160°, sont très peu solubles dans l'eau ou l'alcool froids, assez solubles à chaud, insolubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme.

» Les acides étendus les décomposent lentement à l'ébullition avec dégagement d'acide sulfureux. Les solutions alcalines les dissolvent, et elles peuvent être reprécipitées de ces solutions par un acide. A chaud, les alcalis les dissocient et régénèrent l'amine et le tétrazoditolylsulfite alcalin.

» Des papiers imprégnés de solutions alcalines de ces substances se colorent très rapidement à la lumière en jaune orangé. On obtient la même transformation à l'obscurité par ébullition prolongée des solutions alcooliques; elle se produit avec dégagement de gaz sulfureux.

» On peut alors isoler les matières colorantes formées; nous les avons identifiées aux colorants azoïques obtenus par l'action de l'aniline ou des toluidines sur le tétrazoditolyle.

» *Combinaison avec la paraphénylènediamine*. — Nous avons vérifié sur la *p*.-phénylènediamine que les diamines se comportent comme les monamines. On obtient dans ce cas une poudre jaune verdâtre dont les propriétés sont comparables à celles des combinaisons précédentes.

» *Combinaison avec l'α- et la β-naphtylamine*. — Les naphtylamines réagissent sur le tétrazoditolylsulfite de sodium dans les mêmes conditions que les amines précédentes. Après purification du produit brut par dissolution dans l'eau alcoolique au $\frac{1}{3}$, on obtient des cristaux microscopiques jaune clair dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles des combinaisons décrites plus haut.

» *Combinaison avec l'α-éthylnaphtylamine*. — Quand on mélange des solutions aqueuses de tétrazoditolylsulfite de sodium et de chlorhydrate d'α-éthylnaphtylamine,

il se sépare une huile noire qui, après quelques heures, se prend en une masse cristalline. Après purification par l'eau alcoolique, le produit est en fines aiguilles brun clair.

» Ses propriétés sont les mêmes que celles des combinaisons données par les naphtylamines, sauf l'action des alcalis : ceux-ci, loin d'augmenter la solubilité de la combinaison dans l'eau, la précipitent de ses solutions aqueuses ou alcooliques.

» *Constitution de ces combinaisons.* — Nous avons vu que ces substances se dédoublent en amine et tétrazosulfite par ébullition prolongée avec les acides ou les alcalis. De plus, on obtient le rendement maximum dans leur préparation par l'emploi de 2^{mol} d'amine pour 1^{mol} de tétrazosulfite. Ces faits permettent de supposer qu'il s'agit de combinaisons assez simples provenant de l'action de 2^{mol} d'aniline sur 1^{mol} de dérivé tétrazosulfitique.

» Nous avons écarté l'hypothèse d'un dérivé diazoamidé, car ces substances ne dégagent pas d'azote par ébullition avec l'eau acidulée, et, comme nous le verrons plus loin, elles sont diazotables.

» Elles ne renferment plus de sodium : cet élément a pu s'éliminer avec l'acide combiné à l'amine. On retrouve en effet ce sel de sodium dans les eaux mères.

» On peut expliquer le caractère non colorant de ces combinaisons en admettant la migration d'un H sur l'azote pour former un dérivé hydrazinique. On pourrait donc représenter la réaction pour l'une quelconque des amines, l'α-naphtylamine, par exemple, par l'équation

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ N=N-SO^3Na \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} N=N-SO^3Na \\ CH^3 \end{cases} \end{array}}_{\substack{\text{Tétrazoditolylsulfite} \\ \text{de sodium.}}} + \underbrace{2C^{10}H^7NH^2(HCl)}_{\substack{\alpha\text{-naphtylamine} \\ \text{(chlorhydrate).}}} = 2NaCl + \underbrace{\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ NH-N \begin{cases} SO^3H \\ C^{10}H^6NH^2 \end{cases} \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} NH-N \begin{cases} C^{10}H^6NH^2 \\ SO^3H. \end{cases} \\ CH^3 \end{cases} \end{array}}_{\text{Combinaison non colorante.}}$$

» La transformation du dérivé hydrazinique en colorant azoïque serait expliquée par l'équation

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ NH-N \begin{cases} SO^3H \\ C^{10}H^6NH^2 \end{cases} \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} NH-N \begin{cases} C^{10}H^6NH^2 \\ SO^3H \end{cases} \\ CH^3 \end{cases} \end{array}}_{\text{Combinaison non colorante.}} = 2SO^2 + 2H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ N=N-C^{10}H^6NH^2 \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} N=N-C^{10}H^6NH^2 \\ CH^3 \end{cases} \end{array}}_{\text{Matière colorante azoïque.}}$$

» *Diazotation.* — Pour prouver dans ces combinaisons la présence du groupe amidogène, nous avons essayé de les diazoter. Les composés dans lesquels le résidu

diazoïque a pu se fixer en para relativement au groupe NH^2 de l'amine réagissante, tels que les combinaisons avec l'α-naphtylamine, l'aniline et l'*o*.-toluidine, sont seuls diazotables. Les diazoïques formés donnent de nouvelles matières colorantes présentant peu d'intérêt. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition de l'acide hypochloreux au propylène.* Note de M. **Louis Henry**, présentée par M. Haller.

« Les *Comptes rendus*, séance du 7 avril 1902, contiennent une Note de M. Marc Tiffeneau « Sur la constitution des chlorhydrines » qui débute comme suit :

» En 1875, Markownikoff a démontré, contrairement aux assertions de Henry, que, dans la fixation de ClOH sur le propylène, l'oxhydrile se porte sur le carbone le moins hydrogéné en donnant la chlorhydrine $CH^3 - CHOH - CH^2Cl$.

» Cette assertion ne répond pas à la vérité complète des faits. Je vais m'efforcer de la rétablir.

» J'ai étudié, il y a 30 ans, l'action de l'acide hypochloreux sur les dérivés *allyliques*. J'ai constaté qu'il se forme par là des dérivés *glycériques* à fonction *alcool primaire*. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que la *dichlorhydrine allylique*, $C^3H^5 - Cl + (OH)Cl$, fournit par oxydation de l'*acide bichloropropionique* αβ $(HO)CO - CHCl - CH^2Cl$. Cela étant, il faut admettre que le radical hydroxyle s'est fixé dans cette réaction sur le fragment $= CH^2$ du propylène. Si l'on tient compte, en outre, de la facilité et de l'abondance avec laquelle le produit $C^3H^5Cl + (OH)Cl$ fournit cet acide propionique bichloré, on doit admettre encore que la réaction s'accomplit dans ce sens *pour une grande part*, mais on n'est pas autorisé à aller au delà et à prétendre qu'aucune portion de (HO) ne se fixe sur le fragment $= CH$ du propylène et qu'ainsi la dichlorhydrine $C^3H^5Cl + (OH)Cl$ est exclusivement composée de $(HO)CH^2 - CHCl - CH^2Cl$.

» Je reconnais n'avoir pas fait explicitement cette déclaration en 1874.

» Les dérivés *allyliques* ne sont que les dérivés *primaires* du propylène.

» J'ai été amené ainsi à m'occuper de l'action de l'acide hypochloreux sur le propylène lui-même.

» J'ai constaté que la monochlorhydrine *propylénique* $C^3H^6 + (OH)Cl$, oxydée par l'acide azotique, fournit de l'*acide monochloropropionique* α [1].

---

[1] Liquide. Densité de vapeur : 3,64; calculé : 3,74. Chlore pour 100 : 32,87 et

» C'est là un fait précis. J'en ai conclu l'existence, dans le produit d'addition, d'un *alcool primaire;* c'est-à-dire que, selon moi, dans le cas du propylène, comme dans le cas des composés allyliques, le radical — OH se fixe sur le fragment = CH le plus hydrogéné.

» Ayant oxydé la même *chlorhydrine* $C^3H^6 + (OH)Cl$ par le mélange chromique, M. Markownikoff avait obtenu un corps C^3H^5ClO qui était, selon lui, de l'*acétone monochlorée* $CH^3 - CO - CH^2Cl$. Il en avait conclu que le corps $C^3H^6 + (OH)Cl$ est un *alcool secondaire* et que le groupement (OH), lors de l'addition de (OH)Cl au propylène, se fixe sur le fragment le moins hydrogéné = CH.

» J'admets l'exactitude des constatations de M. Markownikoff. Mais de ce qu'il a obtenu de l'acétone monochlorée il ne résulte pas que je n'ai pas obtenu de l'acide α-monochloropropionique. Son expérience et la mienne ne sont pas comparables. J'ai constaté en effet qu'une même chlorhydrine — $C^3H^6(OH)Cl$, — celle qui, résultant de l'hydratation du chlorure d'allyle, est certainement $ClCH^2 - CH(OH) - CH^3$, fournit des produits différents, selon la nature de l'agent oxydant, à savoir : avec l'acide nitrique, de l'acide acétique *monochloré;* avec le mélange chromique, de l'acide *acétique lui-même*. J'ai constaté qu'il en est de même de l'acétone monochlorée.

» Pour être différentes, la conclusion de M. Markownikoff et la mienne ne s'excluent pas. Elles ont eu le tort, au moment où elles ont été formulées, d'être exclusives et de dépasser les faits.

» La vérité me paraît être aujourd'hui que, lors de l'addition de (OH)Cl au propylène, il se produit simultanément les deux *chlorhydrines :* $ClCH^2 - CH(OH) - CH^3$ et $(HO)CH^2 - CHCl - CH^3$. En quelles proportions, c'est ce que je ne puis pas dire. Ce qui est certain, c'est que la présence d'un radical substituant dans le composant — CH^3, comme c'est le cas dans les dérivés allyliques, $CH^2 - CH = CH^2$, donne une direction prépondérante à cette réaction, — OH se fixant *principalement* ou du moins *considérablement* sur = CH^2.

» L'acide propionique α chloré $CH^3 - CHCl - CO(OH)$ se détruisant *aisément* par les oxydants, on ne peut pas conclure de la difficulté relative qu'il y a à l'obtenir de la chlorhydrine $C^3H^6 + (OH)Cl$ que celle-ci

---

33,03; calculé : 32,72. — L'acide $ClCH^2 - CO(OH)$ est solide; il renferme 37,55 pour 100 de chlore; sa densité de vapeur est 3,26.

ne renferme qu'une faible quantité du dérivé alcoolique primaire $(HO)CH^2 - CHCl - CH^3$.

» Si l'on tient compte de la différence qu'exerce sur la *volatilité* la méthylisation des composants $H^2C - OH$ et $H^2C - Cl$ dans les composés *éthyliques* et *éthyléniques* :

$H^3C - CH^2Cl$........	Eb. 12°	+ 24°	$H^3C - CH^2(OH)$.........	Eb. 78°	+ 5°
$H^3C - CHCl - CH^3$..	Eb. 36°		$H^3C - CH(OH) - CH^3$...	Eb. 83°	
$ClCH^2 - CH^2 - Cl$....	Eb. 84°	14°	$(HO)CH^2 - CH^2(OH)$....	Eb. 196°	− 8°
$ClCH^2 - CHCl - CH^3$.	Eb. 98°		$(HO)CH^2 - CH(OH) - CH^3$.	Eb. 188°	

on est autorisé à admettre que les deux *chlorhydrines propyléniques* doivent avoir des points d'ébullition notablement différents.

» Je suis en voie de résoudre ce problème. Alors que je serai en possession des deux produits répondant sûrement aux formules $(HO)CH^2 - CHCl - CH^3$ et $ClCH^2 - CH(OH) - CH^3$, je serai à même de résoudre expérimentalement la constitution de la *chlorhydrine propylénique* $C^3H^6 + (OH)Cl$. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement du Black Rot*. Note de M. **A. Prunet**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« On sait que la maladie de la Vigne connue sous le nom de *Black Rot* est due au parasitisme d'un Champignon ascomycète, le *Guignardia Bidwellii* Viala et Ravaz.

» Le parasite n'hiverne pas sur sa plante nourricière. Ses organes de conservation pendant la mauvaise saison consistent essentiellement en sclérotes ou stromas qui se forment en très grand nombre sur les grains de raisin malades. Ces stromas fournissent, dans le sud-ouest de la France, à partir du début du printemps ou même de la fin de l'hiver et jusqu'au commencement de juin, des périthèces ou plus rarement des fruits conidiens ou pycnides auxquels sont dues les spores qui permettent au parasite de s'établir de nouveau, au printemps, sur les organes verts de la Vigne. Ces spores produisent les *invasions* [1] de Black Rot que l'on peut appeler *pri-*

(1) Le nom d'*invasion* est appliqué dans la pratique à la période pendant laquelle le parasite manifeste sa présence dans les organes par la formation des lésions caractéristiques de la maladie.

maires. Les lésions développées sur les organes à la suite des invasions primaires portent des pycnides dont les spores produisent les *invasions* que l'on peut appeler *secondaires*.

» Au cours d'une mission qui m'a été confiée par M. le Ministre de l'Agriculture j'ai pu préciser ou établir, en dehors des faits précédents, les conditions du développement de la maladie et du parasite pendant la belle saison. Je décrirai d'abord, en m'aidant d'un exemple, la méthode qui a été employée pour obtenir ce dernier résultat.

» Chaque année, dès que les jeunes pousses de la Vigne commençaient à porter quelques feuilles, des parcelles composées d'un ou plusieurs sillons étaient traitées à la bouillie bordelaise à raison d'une parcelle tous les deux jours. En 1899, la première parcelle fut traitée le 17 avril, la deuxième le 19, la troisième le 21, la quatrième le 23 et ainsi de suite. La première invasion commença le 16 mai. A cette date, chacune des parcelles en expérience avait reçu un traitement, et les traitements des diverses parcelles étaient échelonnés à deux jours d'intervalle du 17 avril au 16 mai.

» Les parcelles traitées du 19 au 25 avril furent entièrement préservées, celles qui avaient été traitées avant le 19 ou après le 25 participèrent plus ou moins à l'invasion.

» Si les parcelles traitées du 19 au 25 avril ne portaient pas de taches de Black Rot, c'est qu'elles avaient reçu la bouillie avant d'être contaminées (1). Si les parcelles traitées après le 25 présentaient des taches, c'est que la bouillie était arrivée trop tard, alors que, dans ces parcelles, les organes de la Vigne étaient déjà contaminés. Le 25 avril, la contamination n'avait pas encore eu lieu; le 27 avril, elle était déjà commencée. On peut dès lors fixer au 26 avril le début de la contamination (2).

» Il était procédé de même chaque année pour toutes les invasions.

» Cette méthode permettait donc de connaître, pour chaque invasion : 1° les dates limites de la *période favorable,* c'est-à-dire de la période pendant laquelle les traitements cupriques préservaient complètement de cette invasion; 2° la date du début de la *contamination;* 3° la durée de la *période d'incubation* considérée comme égale au nombre de jours qui s'écoulait entre le début de la contamination et le début de l'invasion. Pour compléter ces données, on relevait : 1° la durée de chaque invasion; 2° le temps nécessaire à la formation de pycnides mûres sur les lésions de Black Rot.

» Les divers stades de l'évolution de la maladie et du parasite étant ainsi déterminés d'une manière précise, on pouvait savoir, grâce aux renseignements fournis

---

(1) Un organe est considéré comme contaminé lorsque des tubes germinatifs de spores ont suffisamment pénétré dans ses tissus pour que le parasite soit désormais à l'abri des bouillies cupriques.

(2) La parcelle traitée le 17 avril portait des taches parce que les feuilles formées dans cette parcelle entre le 17 et le 26 avril n'avaient pas reçu de bouillie et purent ainsi être contaminées le 26 avril ou les jours suivants.

par des instruments enregistreurs placés en plein vignoble, quelles sont les conditions atmosphériques nécessaires à chacun de ces stades et, en particulier, quelles sont les conditions déterminantes de la contamination des organes et, par suite, des invasions de Black Rot dont la connaissance présente un grand intérêt pratique.

» Mes recherches ayant duré 5 années, de 1897 à 1901, les conclusions qu'on en peut tirer peuvent être considérées comme très générales.

» Pendant ces cinq années, les brouillards seuls n'ont jamais produit de contamination et, par suite, d'invasion appréciable. Des brouillards matinaux, combinés avec une ou deux courtes averses orageuses, ont causé en été seulement et uniquement sur des vignes portant déjà des lésions de Black Rot quelques invasions secondaires dont une seule eut de l'importance. En dehors de ces cas spéciaux, les invasions de Black Rot ont toujours été causées par des périodes de pluie d'une certaine durée. On voit donc que, si la vapeur d'eau atmosphérique suffit au développement de l'Oïdium et les rosées ou les brouillards au développement du Mildiou, les pluies sont nécessaires au développement du Black Rot.

» La durée des périodes de pluie susceptibles de produire des invasions dépend non de l'abondance de la pluie mais de sa continuité; elle dépend aussi de la température. En juillet et août, une seule journée pluvieuse a pu être suffisante pour provoquer une invasion; en avril et mai, deux et même trois journées pluvieuses ont toujours été nécessaires.

» La durée des invasions dépend de la durée des périodes de pluie qui les ont causées et, dans une certaine mesure, de l'intensité du foyer.

» Le nombre des invasions qui peuvent se succéder au cours d'une saison dans un foyer de Black Rot dépend du nombre des périodes pluvieuses de durée et de continuité suffisantes qu'il y a eu pendant cette saison. Suivant les années et les localités, on compte une, deux, ou plus rarement trois invasions primaires. Les invasions secondaires, lorsque les étés sont pluvieux, peuvent se succéder à des intervalles plus ou moins rapprochés, jusqu'à la maturité du fruit.

» L'intervalle qui sépare deux invasions successives dépend de celui qui sépare les deux périodes de pluie auxquelles elles sont dues. Cet intervalle a été, dans certains cas, presque nul; dans d'autres, il a atteint 1, 2, 3 et même 4 semaines.

» La durée de la période d'incubation dépend essentiellement de la température; elle a été, en général, de 16 à 22 jours en avril et mai, de 14 à 16 jours en juin, de 10 à 14 jours en juillet et août.

» Les lésions de Black Rot peuvent porter des pycnides mûres au bout

de 3 à 8 jours. La sécheresse ou une température trop basse retardent ou même empêchent la formation des pycnides.

» Je me propose de montrer ultérieurement quel parti on peut tirer des faits qui précèdent pour le traitement de la maladie. »

GÉOLOGIE. — *Les roches éruptives carbonifères de la Creuse.* Note de M. **L. de Launay**, présentée par M. Michel Lévy.

« La région nord du Plateau central présente une très remarquable série de roches éruptives carbonifères, rigoureusement datées comme âge, et variées comme conditions de gisements : microgranulites, porphyres pétrosiliceux et porphyres globulaires, kersantites, orthophyres, albitophyres et porphyrites diverses, qu'il est intéressant d'étudier en rapprochant les résultats de l'examen pétrographique et de l'analyse chimique avec les conditions géologiques de gisement.

» Sans entrer dans les détails de cette étude, qui seront exposés ailleurs (1), on voit que la série, parallèle et conforme à celle de la Loire, a dû préluder, au début du Dinantien, par des orthophyres et cinérites orthophyriques, auxquels ont succédé, pendant le Westphalien, de véritables éruptions volcaniques, avec porphyres pétrosiliceux, porphyres à quartz globulaire, microgranulites, etc., dont les masses les plus remarquables sont celles de Gouzon (Creuse) et de Servant-Pouzol (Puy-de-Dôme). Enfin, pendant le Stéphanien, on n'a plus eu que des porphyrites avec de rares orthophyres.

» Pétrographiquement, j'ai été amené à considérer que la cristallisation des feldspaths dans certaines porphyrites s'était produite, non pas seulement en deux temps, mais en trois temps distincts, marqués chacun par une taille et une composition différentes des individus feldspathiques et correspondant apparemment à trois stades successifs dans la formation de la roche.

» J'ai également constaté combien générale est la présence de la silice libre, même dans les types basiques, et le rôle des actions hydrothermales sous pression dans la cristallisation de diverses roches, notamment des micropegmatites, me paraît avoir été considérable.

---

(1) Voir *Bulletin du Service de la Carte géologique*, n° 83.

» Les résultats généraux de l'analyse chimique (analyses Pisani) sont les suivants :

» Tout d'abord, d'une façon générale et comme pouvait d'ailleurs le faire prévoir l'étude pétrographique, nos roches, quoique recueillies dans un espace très restreint et correspondant à une série très localisée dans le temps (entre le Dinantien et la fin du Stéphanien), présentent néanmoins une très grande variété de composition. La teneur en silice va de 82 à 54 pour 100; elle est, en moyenne, très forte et sa seule considération permet de distinguer aussitôt trois groupes, qui se séparent également par la structure microscopique et les conditions géologiques : 1° porphyres à quartz globulaire ou pétrosiliceux de 82 à 69 pour 100; 2° kersantites quartzifères et microsyénites de 64 à 60 pour 100; 3° orthophyres et porphyrites, en partie lamprophyriques, de 60 à 54 pour 100.

» Dans le premier groupe, les roches les plus acides sont des porphyres à quartz globulaire et pétrosiliceux de 82 à 75 pour 100, les microgranulites ordinaires restant de 69 à 75 pour 100; la démarcation est cependant loin d'être absolue : ce qui correspond avec les mélanges fréquents que présentent ces trois types de roches dans leurs gisements; et surtout il y a lieu de signaler toute une série relativement basique de ces porphyres, descendant jusqu'à 64,50 pour 100 de silice, qui forment une transition continue aux orthophyres micacés souvent encore quartzifères.

» Dans le troisième groupe, les orthophyres et les porphyrites andésitiques à mica noir présentent des types relativement acides à teneur en silice très constante entre 59 et 61 pour 100; au contraire, les porphyrites augitiques et amphiboliques s'en distinguent par une basicité sensiblement plus marquée.

» Les variations des autres éléments correspondent bien à celles de la silice; ainsi, la teneur en alumine croît régulièrement de 11 à 20 pour 100 quand la silice décroît de 82 à 54 et l'oxyde de fer suit une progression assez analogue de 0,50 à 7 pour 100.

» La teneur en chaux et en magnésie oscille dans des limites assez étroites et très irrégulièrement quand on reste dans la série des microgranulites et porphyres : 0 à 1 pour 100 de chaux; 1 à 2 pour 100 de magnésie; elle monte brusquement quand on passe aux kersantites et orthophyres pour atteindre 6,57 de chaux et 6,11 de magnésie dans notre type le plus basique.

» Enfin, la teneur en alcalis est loin d'atteindre des chiffres aussi élevés dans la série porphyritique, où elle va de 4 à 7 pour 100, que dans la série porphyrique, où elle oscille entre 2,50 et 9,30 pour 100; mais ces chiffres mêmes montrent qu'il existe toute une série de porphyres, et précisément parmi les plus acides, où cette teneur descend au-dessous de celle des roches basiques (2,45 et 2,88 dans nos porphyres les plus acides); ce qui s'explique par la très grande quantité de silice libre qu'ils arrivent à contenir.

» Quelques roches acides atteignent des teneurs en alcalis et spécialement en potasse très élevées (plus de 6 pour 100 de potasse), sans que cette alcalinité implique absolument une nature minéralogique spéciale. En général, la potasse domine sur la soude et surtout dans les roches très acides; mais le rapport des deux éléments est extrêmement variable depuis 0,47 de soude pour 7,20 de potasse, soit 1 à 15 dans certain porphyre à quartz globulaire jusqu'à l'égalité approximative. La soude ne dépasse notablement la potasse que dans une granulite à gros grenats almandins et dans une porphyrite augitique en coulée, qui est la roche la plus basique de toute notre série.

» Le granite encaissant, qui représente une sorte de moyenne dans l'ensemble, renferme :

» Silice : 65,70; potasse : 4,37; soude : 3,38; alumine : 17,92; chaux : 1,28; magnésie: 2,30; sesquioxyde de fer: 2,03; protoxyde de fer: 2,17; acide titanique: 0,32.

» En résumé, cette étude paraît confirmer la théorie générale exposée par M. Michel Lévy sur la différenciation des magmas, théorie à l'appui de laquelle viennent également les curieuses observations récentes de M. Barrois sur les kersantons de Bretagne. La simple différenciation en vase clos n'est pas admissible; il semble, au contraire, y avoir eu départ antérieur des éléments blancs (silice et alcalis) par l'intervention d'action aqueuse et de fumerolles, avec production de micropegmatites, porphyres globulaires (c'est-à-dire micropegmatites chargées de silice submicroscopique), etc.; puis, à la fin, montée du résidu lamprophyrique, surtout enrichi en éléments ferromagnésiens, mais retenant encore parfois une certaine abondance d'alcalis, qui a permis les types de fusion de nos coulées porphyritiques. »

HYDROLOGIE. — *Étude d'échantillons d'eaux et de fonds provenant de l'Atlantique Nord.* Note de M. J. THOULET.

« Le yacht *Princesse-Alice,* à bord duquel j'avais l'honneur d'être embarqué, a exécuté l'été dernier une campagne océanographique dans les parages des îles du Cap-Vert, des Canaries et de Madère, pendant laquelle ont été recueillis, entre 611^{m} et 6035^{m} de profondeur, 49 échantillons d'eaux et 32 échantillons de fonds. S. A. S. le prince de Monaco a bien voulu m'en confier l'étude, qui m'a occupé plusieurs mois. Les résultats obtenus, en tenant compte de 60 analyses de fonds marins faites antérieurement par moi, ont été les suivants :

» Pour les échantillons d'eaux, on a mesuré la température *in situ,* la densité, la chloruration, la salinité, les matières organiques oxydables, l'ammoniaque libre et l'ammoniaque albuminoïde.

» La mesure de la densité *in situ* est destinée à expliquer l'économie de la circulation océanique superficielle et surtout profonde. Il convient, pour parvenir à ce résultat, d'étudier et de comparer les densités d'échantillons non pas récoltés çà et là et à des époques quelconques de l'année à la sur-

face des océans, mais pris en séries verticales, depuis la surface jusqu'au fond, et aussi rapprochés que possible les uns des autres.

» Dans l'Atlantique Nord, l'ammoniaque libre dans les eaux, un peu plus abondante dans les mille premiers mètres que plus bas, est distribuée assez irrégulièrement. L'ammoniaque albuminoïde, plus abondante, elle aussi, dans les eaux superficielles, se maintient ensuite dans une proportion constante. La répartition semble être la même pour les matières organiques oxydables et azotées.

» La densité des fonds est une médiocre caractéristique de ceux-ci.

» Les fonds marins semblent perdre, en séchant, une sorte d'eau de carrière; séchés aussitôt après leur sortie de l'eau, ils sont très hygrométriques et absorbent jusqu'à 24 pour 100 de leur poids d'humidité.

» On parvient à reconnaître au microscope l'espèce minérale des grains contenus dans les fonds, et si petits qu'il en faut environ 20000 pour peser 1^{mg}, par divers procédés méthodiques, consistant en calcination, coloration à la naphtaline monobromée colorée, attaque aux acides, etc.

» La quantité d'ammoniaque totale contenue dans un fond n'est en relation ni avec la profondeur ni avec l'épaisseur de ce fond.

» La magnétite se concentre dans les portions les plus fines des fonds marins; mélangée à une très forte proportion de péridot, elle constitue la fayalite.

» On peut extraire de l'ammoniaque de tous les fonds marins et des coquilles vivantes ou mortes depuis un certain temps. On n'en recueille ni dans les coquilles fossiles, ni dans les roches géologiques.

» Les différences de constitution dans l'épaisseur même du sol océanique, à 10^{cm} ou 15^{cm} de distance verticale, sont réelles, quoique faibles, et analogues à celles qu'on constate pour les roches géologiques dans les mêmes conditions.

» La teneur en calcaire d'un fond dépend, non de la profondeur, mais des conditions physiques (température, salinité, etc.) influençant la vie dans les couches d'eau sus-jacentes. La teneur en minéraux non calcaires dépend des conditions géographiques et océanographiques de ces eaux sus-jacentes. Le triage précis des grains les plus fins et l'évaluation exacte de leur poids prennent une importance considérable; on y parvient par des lévigations méthodiques.

» En déconstituant une roche calcaire par une attaque à l'acide étendu, en recueillant les grains minéraux inattaquables, en les dosant et en les

examinant au microscope, on acquiert de très précieux renseignements sur la genèse et l'histoire passée de cette roche. »

M. A. **Pellet** adresse une Note « Sur l'approximation des racines réelles des équations ».

M. A. **Guépin** adresse une Note intitulée : « La prostate et les vésicules séminales ».

M. H. **Bersier** adresse diverses rectifications à son Mémoire sur l'aviation.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 14 avril 1902.
(Suite.)

Système silurien du centre de la Bohême, par Joachim Barrande; 1re Partie : *Recherches paléontologiques :* continuation éditée par le Musée de Bohême. Vol. VIII, t. II. *Anthozoaires et Alcyonaires,* par le Dr Philippe Pocta, texte et 99 planches; traduit par A.-S. Oudin. Prague, 1902; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Gaudry. Hommage du Musée de Bohême.)

Protuberanzen beobachtet in den Jahren 1888, 1889, 1890 *am Haynald-Observatorium,* von J. Fényi, S. J.; mit 2 Lithographien u. 10 grossen Tafeln in Heliogravüre. (Public. des Haynald-Observatoriums, Heft 8.) Kalouga, Anton Jurcso, 1902; 1 vol. in-4°.

An account of the Crustacea of Norway, with short descriptions and figures of all the species, by G.-O. Sars. Vol. IV. *Copepoda calanoida.* Parts V and VI; publ. by the Bergen Museum. Christiania, Alb. Cammermeyer, 1902; 1 fasc. in-4°.

U. S. Commission of fish and fisheries; part XXVI. *Report of the Commissioner for the year ending june* 30, 1900. Washington, 1901; 1 vol. in-8°.

R. Istituto tecnico superiore di Milano. Programma, anno 1901-1902. Milan, 1902; 1 fasc. in-8°.

Transactions of the American philosophical Society, held at Philadelphia, for promoting useful knowledge. Vol. XX, new series, parts I, II. Philadelphie, 1899-1901; 2 fasc. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 28 avril 1902.)

Note de M. *Berthelot,* Études sur les piles, etc. :

Page 944, ligne 11 en remontant, *au lieu de*

vase intérieur alcalin, pôle +; vase extérieur acide, pôle —,

lisez

vase intérieur alcalin, pôle —; vase extérieur acide, pôle +.

Page 946, ligne 9 en remontant, *effacer le signe — après :* Essais électrolytiques.